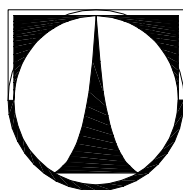


**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**

**FAKULTA STROJNÍ**

**KATEDRA MATERIÁLU**



**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**HYDROFILITA A POVRCHOVÁ ENERGIE  
TENKÝCH VRSTEV**

**HYDROPHILITY AND SURFACE ENERGY OF  
THIN LAYERS**

**KAMILA MUŽÍČKOVÁ**

2007

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
**FAKULTA STROJNÍ**  
**KATEDRA MATERIÁLU**

**Studijní program:** M 2301 Strojní inženýrství  
**Obor:** 2303 T 002 Strojírenská technologie  
**Zaměření:** Materiálové inženýrství

**HYDROFILITA A POVRCHOVÁ ENERGIE TENKÝCH VRSTEV**

**HYDROPHILITY AND SURFACE ENERGY OF THIN LAYERS**

**Kamila Mužíčková**

**KMT – 232**

**Vedoucí práce:** Ing. Aleš Kolouch, PhD.  
**Konzultant:** prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.

**Rozsah práce a příloh:**

Počet stran: 63  
Počet obrázků: 28  
Počet tabulek: 12  
Počet grafů: 19

V Liberci, 25. 5. 2007

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
**FAKULTA STROJNÍ**  
**KATEDRA MATERIÁLU**

**Hálkova 6, 461 17 Liberec 1**  
**Tel.: 485 353 116, fax: 485 353 342**

## **ANOTACE**

|                          |   |
|--------------------------|---|
| <b>JMÉNO:</b>            | <b>Kamila Mužíčková</b>                               |
| <b>STUDIJNÍ PROGRAM:</b> | <b>M 2301 Strojní inženýrství</b>                     |
| <b>OBOR:</b>             | <b>2303 T 002 Strojírenská technologie</b>            |
| <b>ZAMĚŘENÍ:</b>         | <b>Materiálové inženýrství</b>                        |
| <b>ZADÁNÍ PRÁCE:</b>     | <b>Hydrofilita a povrchová energie tenkých vrstev</b> |
| <b>ČÍSLO PRÁCE:</b>      | <b>KMT – 232</b>                                      |
| <b>VEDOUCÍ PRÁCE:</b>    | <b>Ing. Aleš Kolouch, PhD.</b>                        |
| <b>KONZULTANT:</b>       | <b>prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.</b>                |

Diplomová práce se zabývá studiem hydrofility a povrchové energie tenkých vrstev  $\text{TiO}_2$ .

První část práce obsahuje definici povrchové energie, hydrofility, způsob jejich měření, charakteristiku struktury jednotlivých fází oxidu titaničitého a popis metod depozice tenkých vrstev. Experimentální část obsahuje popis měřicího zařízení pro měření kontaktního úhlu a vyhodnocení naměřených hodnot Kaelbleho metodou. Výsledky byly hodnoceny v závislosti na parametrech depozice a vlastnostech vybraných vrstev.

**Klíčová slova:** hydrofilita, povrchová energie, tenké vrstvy, oxidy titanu, fotokatalytické vlastnosti

**TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE**

**Hálkova 6, 461 17 Liberec 1  
Tel.: 485 353 116, fax: 485 353 342**

## **ANNOTATION**

|                        |  |
|------------------------|--|
| <b>NAME:</b>           | <b>Kamila Mužíčková</b>                                |
| <b>STUDY PROGRAM:</b>  | <b>M 2301 Mechanical engineering</b>                   |
| <b>SPECIALIZATION:</b> | <b>2303 T 002 Engineering technology</b>               |
| <b>FOCUSING:</b>       | <b>Material science</b>                                |
| <b>THEME OF WORK:</b>  | <b>Hydrophilicity and surface energy of thin films</b> |
| <b>NUMBER OF WORK:</b> | <b>KMT – 232</b>                                       |
| <b>LEADER OF WORK:</b> | <b>Ing. Aleš Kolouch, PhD.</b>                         |
| <b>CONSULTER:</b>      | <b>prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.</b>                 |

The diploma thesis is aimed on study of hydrophilicity and surface energy of TiO<sub>2</sub> thin films.

The first part of diploma thesis includes definition of surface free energy, hydrophilicity and methods of its measurement, TiO<sub>2</sub> structures and phases characteristics and description of the thin films depositions. In experimentally part, there is description of the apparatus for contact angle measurement and evaluation of the measurement by the Kaelble's method. Results were evaluated in the dependence of the deposition parameters and properties of the TiO<sub>2</sub> thin films.

**Keywords:** hydrophilicity, surface energy, thin films, titanium dioxide, photocatalytic properties

### **Prohlášení**

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum

Podpis

### **Poděkování**

Na tomto místě bych chtěla poděkovat panu Ing. Alešovi Kolouchovi, PhD. za odborné vedení a poskytnuté informace, panu prof. RNDr. Petru Špatenkovi, CSc. za cenné připomínky. Ing. Martě Horákové za pomoc při zpracování práce. Dále bych chtěla poděkovat mému příteli a rodině za podporu při psaní diplomové práce i během celého studia.

# Obsah

|  |    |
|--|----|
| 1. Úvod.....   | 9  |
| 1.1. Účel práce .....                                      | 11 |
| 2. Teoretická část .....                                   | 12 |
| 2.1. Hydrofilita.....                                      | 12 |
| 2.2. Povrchová energie, povrchové napětí .....             | 12 |
| 2.2.1. Youngova rovnice .....                              | 13 |
| 2.3. Složky povrchové energie.....                         | 14 |
| 2.4. Metody měření kontaktního úhlu.....                   | 14 |
| 2.4.1. Kapková metoda .....                                | 14 |
| 2.4.2. Tečná metoda .....                                  | 15 |
| 2.4.3. Metoda $\theta/2$ .....                             | 15 |
| 2.4.4. Měření pomocí laserového paprsku .....              | 16 |
| 2.5. Metody určení povrchové energie a jejích složek.....  | 17 |
| 2.5.1. Fowkesova rovnice .....                             | 17 |
| 2.5.2. Owensova -Wendtova - Kaelbleho rovnice .....        | 17 |
| 2.5.3. Neumannova stavová rovnice .....                    | 18 |
| 2.5.4. Určení povrchové energie dle Kaelbleho a kol.....   | 19 |
| 2.5.5. Určení povrchové energie dle van Osse a kol.....    | 19 |
| 2.6. Oxidy titanu .....                                    | 20 |
| 2.6.1. Mřížková struktura rutilu a anatasu .....           | 20 |
| 2.6.2. Struktura povrchu rutilu $\text{TiO}_2$ (110) ..... | 22 |
| 2.6.2.1. Stabilita povrchu .....                           | 22 |
| 2.6.2.2. Povrch rutilu zkoumaný metodami STM a AFM .....   | 23 |
| 2.6.2.3. Defekty povrchu.....                              | 25 |
| 2.6.3. Struktura povrchu rutilu $\text{TiO}_2$ (100) ..... | 25 |
| 2.6.4. Další roviny struktury povrchu rutilu .....         | 26 |
| 2.6.5. Struktura povrchu anatasu.....                      | 26 |
| 2.6.5.1. Anatas (0 0 1).....                               | 27 |
| 2.6.5.2. Další anatasové povrchy .....                     | 27 |
| 2.6.6. Vlastnosti tenkých vrstev oxidů titanu.....         | 27 |

|  |    |
|--|----|
| 2.7. Fotokatalytické vlastnosti TiO <sub>2</sub> .....                         | 28 |
| 2.7.1. Princip fotokatalytické reakce.....                                     | 29 |
| 2.7.2. Superhydrofilita .....  | 30 |
| 2.7.3. Model zvyšování hydrofility .....                                       | 31 |
| 2.8. Metody vytváření tenkých vrstev.....                                      | 32 |
| 2.8.1. Metody sol-gel .....  | 32 |
| 2.8.2. Metody elektrolytického nanášení .....                                  | 32 |
| 2.8.3. Fyzikální depozice vrstev – metody PVD .....                            | 33 |
| 2.8.4. Chemická depozice vrstev – metody CVD .....                             | 33 |
| 2.8.5. Plazmochemická depozice vrstev z plynné fáze – metoda PECVD .....       | 34 |
| 3. Experimentální část.....  | 36 |
| 3.1. Model povrchové vrstvy krystalicky organizovaného oxidu titaničitého..... | 36 |
| 3.2. Charakteristika studovaného materiálu.....                                | 38 |
| 3.2.1. Použité kapaliny .....  | 39 |
| 3.2.2. Příprava testovaných vzorků.....  | 39 |
| 3.3. Použité přístroje .....   | 40 |
| 3.3.1. Zařízení pro měření kontaktního úhlu.....                               | 40 |
| 3.3.2. Software pro vyhodnocení .....  | 41 |
| 3.4. Postup měření a vyhodnocování kontaktního úhlu .....                      | 41 |
| 3.5. Matematické zpracování naměřených dat.....                                | 43 |
| 3.5.1. Depozice bez plazmatu .....   | 46 |
| 3.5.2. Depozice bez předpětí na substrátu.....                                 | 49 |
| 3.5.3. Povrchová energie vrstev nanášených při různém předpětí.....            | 53 |
| 3.6. Složení vrstev.....   | 57 |
| 4. Závěr .....   | 59 |
| 5. Seznam použité literatury .....   | 62 |



# 1. Úvod

Tenké vrstvy oxidu titaničitého jsou v posledních letech předmětem zájmu mnoha vědních oborů pro jejich unikátních vlastnosti, jakými je fotokatalytická aktivita, mechanické, chemické, tribologické, elektrické i optické vlastnosti, díky kterým mají široké uplatnění v mnoha průmyslových aplikacích.

V roce 1972 byl objeven pány Fujishimou a Hondou fotokatalytický rozklad vody na elektrodách z oxidu titaničitého. Tento objev odstartoval novou éru zkoumání fotokatalytických vlastností  $\text{TiO}_2$  [1]. Základní výzkum v oblasti fotokatalýzy probíhá na celém světě již řadu let, rozvoj aplikací nastal v Japonsku s definováním další důležité vlastnosti fotokatalyticky aktivních povrchů, kterou je hydrofilita (smáčivost) až mnohem později a to v 90. letech 20. století. Tím došlo velmi rychle ke vzniku nového průmyslového odvětví založeného na kombinaci obou efektů, ke kterým dochází na povrchu fotokatalyticky aktivního materiálu. Možnosti aplikace těchto povrchů lze zhruba rozdělit do 4 oblastí:

1. samočistící povrchy,
2. čištění vzduchu,
3. čištění vody,
4. hygienické vlastnosti povrchu. [2]

I v České republice již byly provedeny první aplikace fotokatalyticky aktivních  $\text{TiO}_2$  vrstev jako samočistící materiály (např. dlaždice HYDROTEC společnosti RAKO a.s. Rakovník). V mnoha případech se ovšem naráží na problémy spojené s nedostatečným teoretickým porozuměním procesů probíhajících ve spojení s fotokatalytickými vlastnostmi těchto materiálů. [1]

Studium hydrofility, superhydrofility a povrchové energie na fotokatalytickém povrchu je teprve na počátku. Nicméně hydrofilita indukovaná zejména UV zářením je průvodním jevem fotokatalýzy a tedy i její nedílnou součástí a jako taková by měla být zkoumána.

V Laboratoři povrchových technologií na Katedře materiálu, Fakulty strojní, Technické univerzity v Liberci probíhá dlouhodobý výzkum tenkých vrstev  $\text{TiO}_2$  a jejich vlastností. Součástí těchto aktivit je i několik diplomových prací. Jedna z diplomových prací [3] se zabývá složením vrstev v závislosti na podmínkách depozice metodou PECVD. V diplomové práci zaměřené na studium fotokatalytických vlastností  $\text{TiO}_2$  [4] byla zjištěná souvislost mezi hydrofilitou a fotokatalytickou aktivitou  $\text{TiO}_2$  vrstev.

V návaznosti na předchozí diplomové práce lze předpokládat, že s vyšší fotokatalytickou aktivitou roste povrchová energie. Dále předpokládáme ovlivnění povrchové energie v souvislosti se složením vrstev. Nalezení souvislostí mezi změnou povrchové energie a fotokatalytickou aktivitou  $\text{TiO}_2$  vrstev nám může pomoci získat nové důležité poznatky o jejich specifických a zajímavých vlastnostech.

## 1.1. Účel práce

Diplomová práce je zaměřena na studium povrchových vlastností tenkých  $\text{TiO}_2$  vrstev deponovaných metodou plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD).

Jednou z možných metod, jak charakterizovat povrchové vlastnosti materiálu pro aplikace využívající jejich adhezní, hydrofilní, fotokatalytické vlastnosti, je určení disperzní a polární složky povrchové energie těchto vrstev a sledování jejich změn v závislosti na různých parametrech.

Cílem experimentu je zjistit závislosti mezi fotokatalytickou aktivitou, složením vrstev a povrchovou energií.

Práce je součástí výzkumu Centra pro nanopovrchové inženýrství MŠMT ČR (Nanopin), projekt 1M0577.

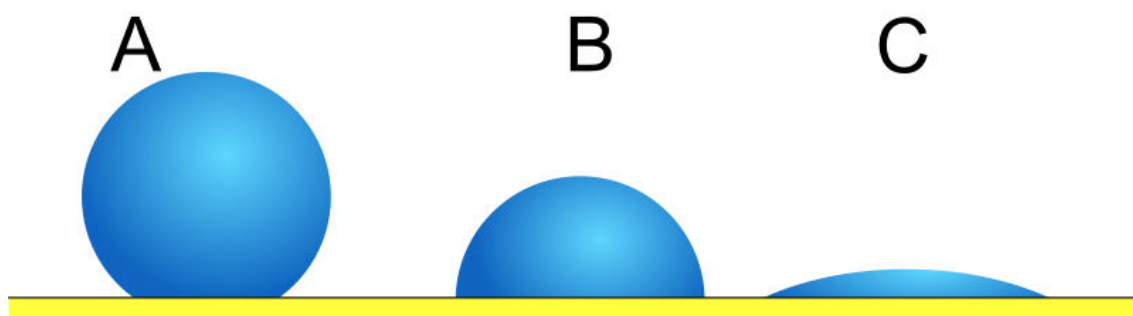
## 2. Teoretická část

### 2.1. Hydrofilita

Hydrofilitou nazýváme vlastnost molekul nebo jejich částí, která jim umožňuje energeticky výhodně interagovat s vodou. [5]

Povrch, který má zejména polární skupiny na povrchu, například hydroxilové skupiny, bude mít dobrou afinitu k vodě a proto silné adhezní síly a nízký kontaktní úhel. Takový povrch se nazývá *hydrofilní*.

Jestliže je povrch vytvořený z nepolárních skupin, což je běžné pro polymerní povrchy nebo povrchy kryté organickou vrstvou, nazývá se *hydrofobní*, a kontaktní úhel bude velký. [6]



Obr. 1 (A) Kontaktní úhel  $\theta > 90^\circ$  ( $\cos\theta < 0$ )  $\rightarrow$  kapalina nesmáčí pevnou látku,  
(B)  $\theta < 90^\circ \rightarrow$  kapalina smáčí pevnou látku,  
(C)  $\theta = 0 \rightarrow$  dochází k úplnému nebo dokonalému smáčení [7]

### 2.2. Povrchová energie, povrchové napětí

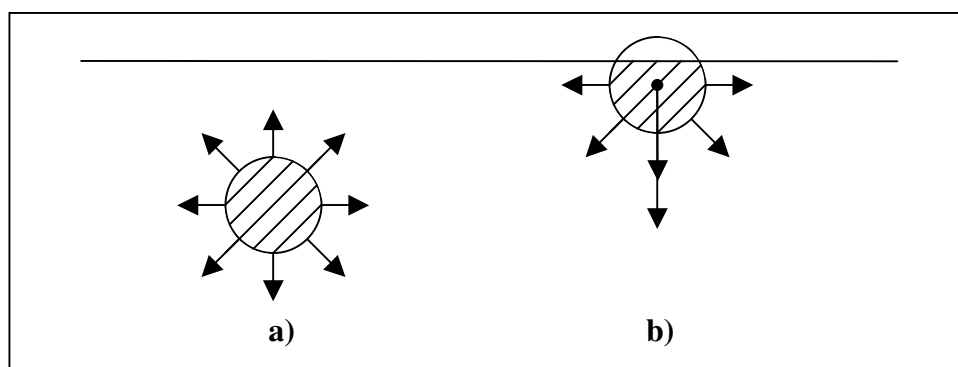
Na molekulu uvnitř isotropického tělesa působí okolní molekuly silami přibližně rovnoměrně ve všech směrech. Výsledné působení je tedy možné uvažovat jako nulové. Odlišné je ale působení na molekuly či atomy na volném povrchu. Výsledná síla, při zanedbání působení molekul okolního plynu, působí na molekulu volného povrchu směrem dovnitř tělesa. Díky tomuto působení se zde vytvoří asymetrické silové pole a přebytek energie. Tento přebytek je označen jako volná povrchová energie. [4]

Volná povrchová energie pevné látky a mezifázová volná energie mezi pevnou látkou a kapalinou jsou velmi důležitými parametry základní fyzikální chemie povrchů a mnoha dalších vědních oborů a technologických aplikací. [8]

S povrchovou energií úzce souvisí veličina zvaná povrchové napětí. [9] Povrchové napětí, označované symbolem  $\gamma$ , je definováno silou, která působí kolmo

k jednotce délky v povrchu kapaliny. Tato síla je stejně velká ve všech směrech povrchu. Povrchové napětí se obvykle udává v jednotkách  $10^{-5} \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1} = 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1} = \text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ . [10]

Povrchové napětí kapaliny je důsledkem přitažlivých sil mezi molekulami. Jak vyplývá z obr. 2, je vektorový součet mezimolekulových sil působících na molekulu a) nulový, zatímco výslednice těchto sil působí na molekulu b) u povrchu částice vtahuje molekulu dovnitř částice. Výsledkem toho je snaha kapalin zaujmout tvar s minimálním povrchem, tj. tvar koule. [11]



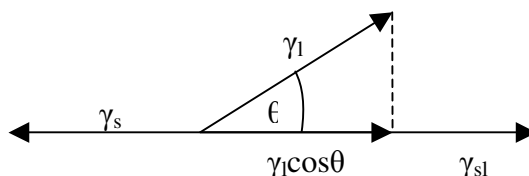
Obr. 2 a) molekula uvnitř, b) molekula u povrchu [11]

### 2.2.1. Youngova rovnice

Povrchová energie může být definována jako energie, se kterou jsou molekuly vtahovány z rovinné oblasti povrchu do objemu. Systematické studium mezifázové volné povrchové energie bylo odstartováno Youngovou rovnicí:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s - \gamma_l \cos \theta \quad (1)$$

kde  $\gamma_{sl}$  představuje povrchovou energii rozhraní kapalina - pevná fáze,  $\gamma_s$  a  $\gamma_l$  jsou povrchové energie pevné fáze a kapaliny v rovnováze s parami přítomnými na povrchu.  $\theta$  je kontaktní úhel mezi pevnou fází a kapalinou. Youngova rovnice je odvozena z vektorového schématu podle obr. 3. [8]



Obr. 3 Schéma rozhraní kapalina - pevná fáze [8]

## 2.3. Složky povrchové energie

Pro porozumění problematiky možných interakcí mezi molekulami různých povrchových fází (dvou nemísitelných kapalin nebo kapaliny a pevné fáze) s definovaným povrchem je nutné nahlížet na problematiku z hlediska chemie povrchů.

Mezimolekulové síly mezi molekulami nebo atomy se skládají z disperzních složek, tzv. Londonových disperzních sil. V případě neiontových kapalin existují další interakce dipól-dipól (Keesomovy síly) a interakce indukovaný dipól-dipól (Debyeovy síly). Všechny tyto tři typy interakcí se také nazývají van der Waalsovy síly. Pokud budeme uvažovat iontové kapaliny, přidávají se další dva důležité typy mezifázových interakcí. Jedná se o interakci iont – iont (Coulombovy síly) a interakce iont – indukovaný dipól. Velmi důležitým komponentem pro adhezi a kohezi jsou také vodíkové můstky. Pokud budeme uvažovat i interakce donor – akceptorové, komplexní rovnici charakterizující povrchové napětí a jeho složky můžeme psát ve tvaru:

$$\gamma = \gamma^L + \gamma^K + \gamma^D + \gamma^C + \gamma^I + \gamma^H + \gamma^O \quad (2)$$

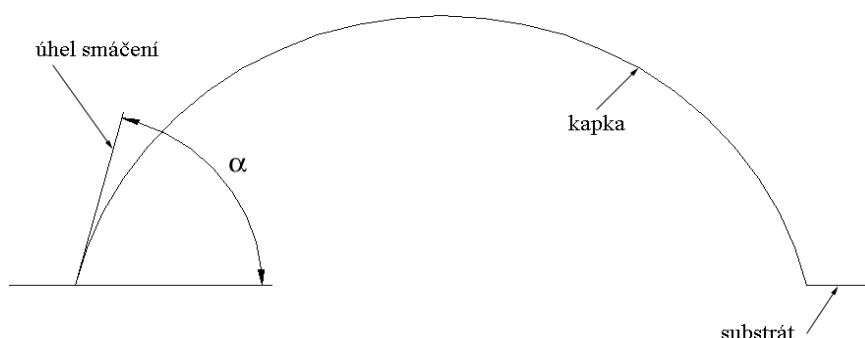
kde  $\gamma^L$  reprezentuje Londonovy síly,  $\gamma^K$  představuje Keesomovy síly,  $\gamma^D$  jsou Debyeovy interakce,  $\gamma^C$  zahrnuje Coulombovy síly,  $\gamma^I$  jsou interakce iont – indukovaný dipól,  $\gamma^H$  představuje působení vodíkových můstků a  $\gamma^O$  jsou interakce donor-akceptorové. [12]

## 2.4. Metody měření kontaktního úhlu

Pro měření kontaktního úhlu byla vyvinuta řada metod. Většina metod je založena na vytvoření obrazu kapky. Jedná se například o promítnutí kapky na stínítko nebo vytvoření digitálního obrazu. Vytvořený obraz je pak následně různými způsoby vyhodnocen. [4]

### 2.4.1. Kapková metoda

Jedna z nejčastěji používaných metod je založena na měření kontaktního úhlu mezi kapalinou a pevnou látkou. Zkouška se provádí nanesením kapaliny na povrch a změřením úhlu mezi kapkou a substrátem (obr. 4). Je to velice vhodná metoda pro porovnání smáčivosti dvou nebo více substrátů a má dvě velké výhody. Vyžaduje jen velmi malé množství kapaliny a ovlivňuje pouze několik čtverečních milimetrů vzorku. [13]



Obr. 4 Měření úhlu smáčení pomocí kapkové metody [13]

#### 2.4.2. Tečná metoda

Jednou z metod, jak zjistit, zda je materiál hydrofilní nebo hydrofobní, je měření kontaktního úhlu mezi pevnou látkou a kapalinou (vodou). V případě hydrofilních materiálů je kontaktní úhel malý. Pokud je povrchová energie pevné látky mnohem vyšší než povrchová energie kapaliny, může dojít k tomu, že kontaktní úhel bude mít nulovou hodnotu, tzn. že materiál bude superhydrofilní (absolutně smáčivý) [8]. Schopnost povrchu odpuzovat vodu bude tedy nulová [1]. Kontaktní úhel pro hydrofobní materiály naopak dosahuje hodnot kolem  $90^\circ$  a může být i vyšší [8].

#### 2.4.3. Metoda $\theta/2$

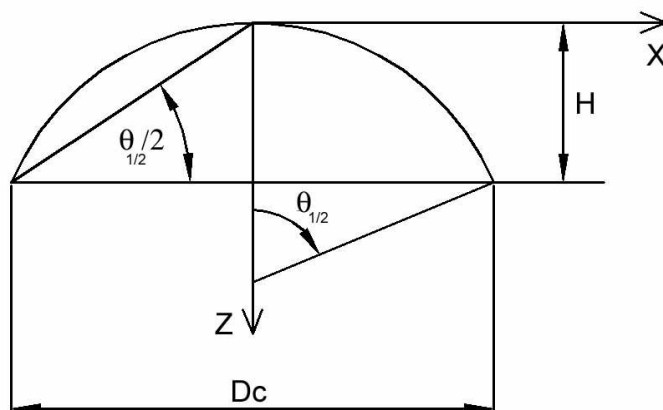
Další populární vyhodnocovací metoda je tzv.  $\theta/2$  metoda. Tato metoda je založena na předpokladu, že kapka je část kružnice. Kontaktní úhel je jednoduše vypočten podle obr. 5. [14]

Pro výpočet kontaktního úhlu stačí změřit pouze výšku kapky a průměr kontaktní kružnice. Tato metoda je poměrně přesná při použití dostatečně malé kapky, u které lze zanedbat vliv gravitační síly. Uvádí se, že optimální velikost kapky je  $2 \mu\text{l}$ . Při použití kapky s větším objemem nebo kapaliny s malou povrchovou energií se zvyšuje chyba této metody. Skutečný profil kapky odpovídá Young – Laplaceově rovnici. Byla vyvinuta metoda, která pomocí kapilární konstanty  $B$  a objemu kapky umožňuje korekci kontaktního úhlu:

$$B = \Delta\rho \cdot g \cdot R_0^2 / \gamma \quad (3)$$

kde  $\Delta\rho$  je hustota kapaliny,  $g$  je gravitační zrychlení,  $R_0$  poloměr vrcholu kapky a  $\gamma$  je povrchové napětí použité kapaliny. Hlavním problémem je zde určení  $R_0$ .

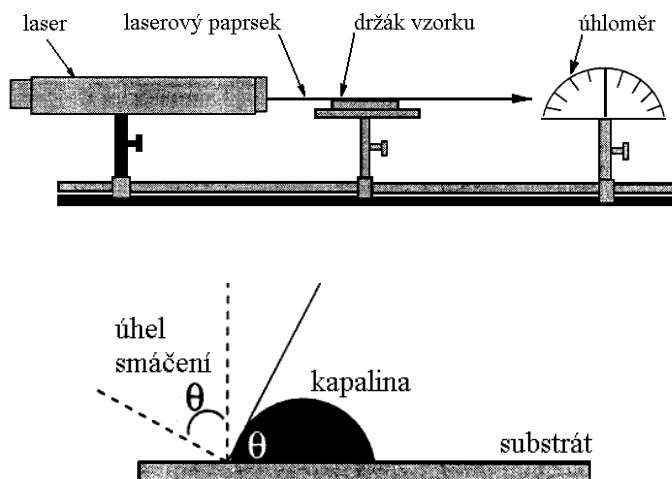
Z tohoto důvodu byly vypracovány nomogramy a tabulky pro nalezení kapilární konstanty  $B$  v závislosti na objemu kapky a kontaktním úhlu změřeném metodou  $\theta/2$ . [13]



Obr. 5 Schéma pro výpočet kontaktního úhlu pomocí  $\theta/2$  metody [14]

#### 2.4.4. Měření pomocí laserového paprsku

Tato metoda je založena na měření kontaktního úhlu laserovým paprskem. Schéma zařízení je na obr. 6. Kontaktní úhel je určován z difrakčního obrazce vytvořeného na stínítku úhloměru při průchodu laserového paprsku rozhraním kapalina – pevná látka [13].



Obr. 6 Princip měření úhlu smáčení laserovou metodou [8]



## 2.5. Metody určení povrchové energie a jejích složek

### 2.5.1. Fowkesova rovnice

Rozložení povrchové energie  $\gamma$  na jednotlivé složky bylo navrženo Fowkesem. Zjistil, že povrchovou energii lze rozložit do jednotlivých složek představovaných následující rovnicí:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^{ind} + \gamma^H + \dots \quad (4)$$

kde horní indexy označují d – disperzní (London), p – dipól-dipól (Keesom), ind – induktivní (Debye) a H – vodíkovou vazbu. [13]

Fowke a spolupracovníci zjednodušili navržené rozdělení na dvě nejdůležitější složky:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^{AB} \quad (5)$$

$$\gamma^{AB} = \gamma^p + \gamma^{ind} + \gamma^H + \dots \quad (6)$$

kde  $\gamma^{AB}$  označuje acidobazickou interakci.

Metoda stanovení povrchové energie předpokládá, že volná povrchová energie se sestává z disperzní a nedisperzní (polární) složky. Termín nedisperzní se opravdu sestává nejen z polární, ale také indukční složky a složky vodíkové vazby. Tato metoda využívá kontaktních úhlů dvou srovnávacích kapalin s pevnou látkou pro stanovení volné povrchové energie pevné látky a jejích dvou složek [8]

### 2.5.2. Owensova -Wendtova - Kaelbleho rovnice

Teoretický základ tohoto přístupu je Youngova rovnice (1). Podle Young - Dupreho rovnice, adhezní práce mezi povrchovou energií pevné látky a kapaliny  $\gamma_l$  je dána následující rovnicí:

$$W_A = \gamma_l (\cos \theta + 1) \quad (7)$$

kde  $\theta$  je kontaktní úhel mezi pevnou látkou a kapalinou. Adhezní práce  $W_A$  může být také vyjádřena na základě polárních a disperzních složek z povrchové energie podle Fowkesovy rovnice:

$$W_A = 2[(\gamma_l^d)(\gamma_s^d)]^{1/2} + 2[(\gamma_l^p)(\gamma_s^p)]^{1/2} \quad (8)$$

z rovnice (7) a (8)

$$\gamma_l (1 + \cos \theta) = 2[(\gamma_l^d)(\gamma_s^d)]^{1/2} + 2[(\gamma_l^p)(\gamma_s^p)]^{1/2} \quad (9)$$

pro dvě kapaliny  $i$  a  $j$

$$\gamma_{li} (1 + \cos \theta_i) = 2[(\gamma_{li}^d)(\gamma_s^d)]^{1/2} + 2[(\gamma_{li}^p)(\gamma_s^p)]^{1/2} \quad (10)$$

$$\gamma_{ij}(1 + \cos \theta_j) = 2[(\gamma_{ij}^d)(\gamma_s^d)]^{1/2} + 2[(\gamma_{ij}^p)(\gamma_s^p)]^{1/2} \quad (11)$$

$$\gamma_l = (\gamma_l^d)^d + (\gamma_l^p)^p \quad (12)$$

řešení rovnic (10) – (12)

$$\gamma_s^d = \frac{\begin{vmatrix} 0,5(1 + \cos \theta_i) \gamma_{li} & (\gamma_{li}^p)^{1/2} \\ 0,5(1 + \cos \theta_j) \gamma_{lj} & (\gamma_{lj}^p)^{1/2} \end{vmatrix}^2}{\Delta^2} \quad (13)$$

$$\gamma_s^p = \frac{\begin{vmatrix} 0,5(1 + \cos \theta_i) \gamma_{li} & (\gamma_{li}^d)^{1/2} \\ 0,5(1 + \cos \theta_j) \gamma_{lj} & (\gamma_{lj}^d)^{1/2} \end{vmatrix}^2}{\Delta^2} \quad (14)$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} (\gamma_{li}^d)^{1/2} & (\gamma_{li}^p)^{1/2} \\ (\gamma_{lj}^d)^{1/2} & (\gamma_{lj}^p)^{1/2} \end{vmatrix} \quad (15)$$

Se známými hodnotami  $\gamma_{li}, \gamma_{lj}$  a jejich dvou složek může být vypočtena, z rovnice (13) a (14), samostatně  $\gamma_s$  a její disperzní a polární složky. [8]

### 2.5.3. Neumannova stavová rovnice

Podle Neumanna a kol. vedle Youngovy rovnice (1) možná existuje vztah mezi  $\gamma_s, \gamma_l$  a  $\gamma_{sl}$ . Tento vztah je obvykle známý jako Neumannova stavová rovnice psaná jako:

$$\gamma_{sl} = f(\gamma_s, \gamma_l) \quad (16)$$

Tvar rovnice (16) je vyjadřován jako:

$$\cos \theta = -1 + 2 \left( \frac{\gamma_s}{\gamma_l} \right)^{1/2} e^{-\beta(\gamma_l - \gamma_s)^2} \quad (17)$$

kde,  $\theta$  je kontaktní úhel a  $\beta$  je univerzální konstanta ( $\beta = 0,0001247 \text{ m}^4 \text{ mJ}^{-2}$ ). Hodnota  $\beta$  je získaná z experimentálních dat kontaktních úhlů různých nepolárních a polárních kapalin při nízké energii polymerních povrchů. Neumann uvádí, že tato rovnost umožňuje určit povrchové napětí nízkoenergetické pevné látky z jednotlivých kontaktního úhlů tvořených kapalinou, která je chemicky inertní s ohledem na pevnou látku a povrchové napětí kapaliny je známé. [8]

#### 2.5.4. Určení povrchové energie dle Kaelbleho a kol.

Dle Kaelbleho je povrchová energie složená z disperzní a polární složky. Interakci na rozhraní dvou povrchů navrhl jako geometrický střed těchto složek podle rovnice:

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2 \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{0,5} - 2 \cdot (\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p)^{0,5} \quad (18)$$

Relace mezi disperzními a polárními příspěvky na rozhraní kapaliny a pevné fáze popisují následující vztahy:

$$\gamma_{lv} = \gamma_{lv}^d + \gamma_{lv}^p = \alpha_l^2 + \beta_l^2 \quad (19)$$

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sv}^d + \gamma_{sv}^p = \alpha_s^2 + \beta_s^2 \quad (20)$$

$$W_A = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \leq 2\gamma_{lv} \quad (21)$$

$$W_A = 2(\alpha_l \alpha_s + \beta_l \beta_s) \quad (22)$$

$$\frac{W_A}{2\alpha_l} = \alpha_s + \beta_s \left( \frac{\beta_l}{\alpha_l} \right) \quad (23)$$

kde  $\alpha_l, \beta_l$  jsou mocninné kořeny disperzní a polární složky  $\gamma_{lv}$ ;  $\alpha_s, \beta_s$  jsou mocninné kořeny disperzní a polární složky  $\gamma_{sv}$  a  $W_A$  představuje adhezní práci.

Ze vztahů (19 - 23) je zřejmé, že  $\gamma_{lv}^d = \alpha_l^2$  a  $\gamma_{lv}^p = \beta_l^2$ . V případě, že je známa hodnota adhezní práce  $W_A$  nebo hodnota kontaktního úhlu  $\theta$ , je možné snadno vypočítat hodnotu  $\gamma_{sv}$ . Nejprve je sestrojen graf závislosti  $W_A/2\alpha_l$  na  $\beta_l/\alpha_l$  s regresní přímkou  $y = ax + b$ , která udá hodnoty disperzní a polární složky pevné fáze dle vztahů:

$$a^2 = \gamma_s^p \quad (24)$$

$$b^2 = \gamma_s^d \quad (25)$$

Výsledná povrchová energie pevné fáze je získána ze vztahu (20). [15]

#### 2.5.5. Určení povrchové energie dle van Osse a kol.

Metoda je založena na Lewisově teorii kyselin a zásad. Je nutno znát hodnoty kontaktních úhlů a korelace mezi působením kyselin a zásad, což vede k dalšímu dělení polární složky povrchového napětí na donor a akceptor – respektive na kyselou a zásaditou složku povrchové energie.

K řešení lze použít tři rovnice o třech neznámých. V rovnici vystupují jako známé veličiny hodnoty povrchových napětí kapalin a kontaktních úhlů, respektive adhezních prací  $W_A$  a disperzní složky povrchových napětí:

$$(1 + \cos \theta) \cdot \gamma_L = 2 \cdot \left( \sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^+ \cdot \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_L^- \cdot \gamma_S^+} \right) \quad (26)$$

kde  $\gamma^+$  je parametr acidity a  $\gamma^-$  je parametr báze.

Po následných substitucích, kdy se položí  $x = \sqrt{\gamma_s^d}$ ,  $y = \sqrt{\gamma_s^+}$ ,  $z = \sqrt{\gamma_s^-}$  rovnice vede na další rovnici:

$$\frac{\gamma_L (1 + \cos \theta)}{2} = x \sqrt{\gamma_L^d} + y \sqrt{\gamma_L^-} + z \sqrt{\gamma_L^+} \quad (27)$$

která platí jen pro jednu kapalinu. [15]

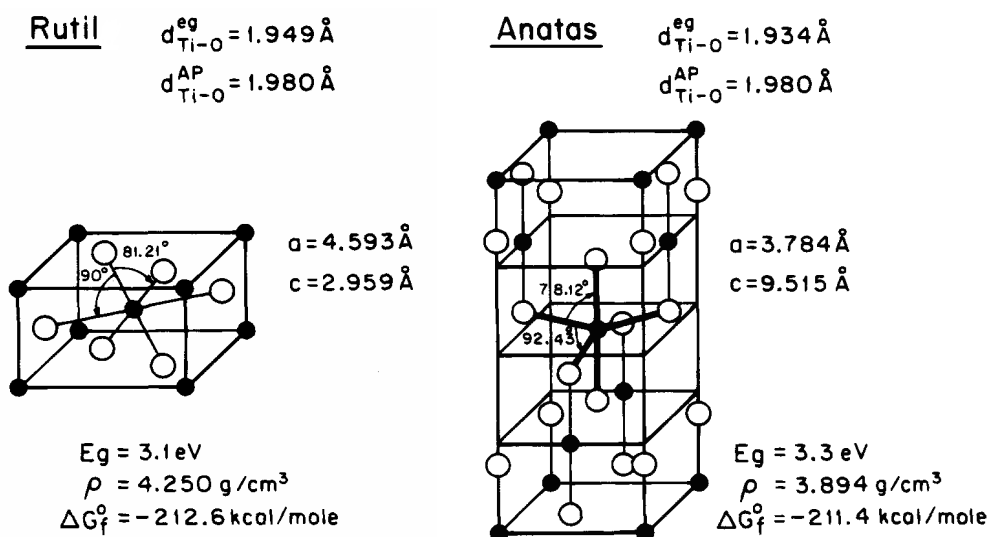
## 2.6. Oxidy titanu

Titan je sedmým nejrozšířenějším kovem v zemské kůře [3] a patří mezi přechodové prvky skupiny IVB. Sloučeniny kovů této skupiny jsou známy svými mimořádnými fyzikálními vlastnostmi [16]. Nacházíme ho v přírodě zejména jako oxid titaničitý  $\text{TiO}_2$  a to v různých podobách – obvykle jako rutil, řidčeji jako anatas a brookit [3].

### 2.6.1. Mřížková struktura rutilu a anatasu

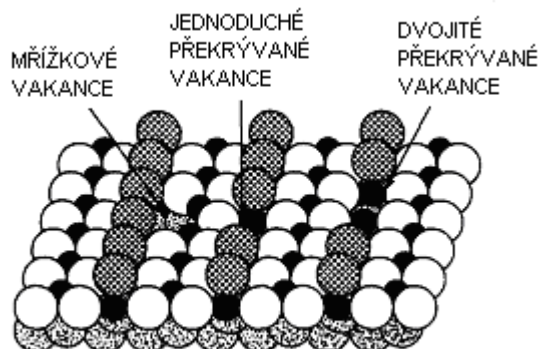
Existují tři základní typy modifikací oxidu titaničitého v přírodě: anatas, rutil a brookit. V posledních letech jsou vyhledávané díky svým specifickým vlastnostem, jako je například fotokatalytická aktivita.

Struktura rutilu a ananasu může být popsána na základě vazeb osmistěnného  $\text{TiO}_6$ . Dvě krystalové struktury se liší deformací každého osmistěnu a shromážděným vzorcem osmistěnných vazeb. Každý  $\text{Ti}^{4+}$  iont je obklopený osmistěnem šesti  $\text{O}^{2-}$  iontů. Vzdálenosti Ti – Ti v ananasu jsou větší (3,79 a 3,04 Å proti 3,57 a 2,96 Å v rutilu) zatímco vzdálenost Ti – O je kratší než u rutilu (1,934 a 1,980 Å v anatasu proti 1,949 a 1,980 Å v rutilu). V rutilové struktuře je každý osmistěn v kontaktu s 10 sousedními osmistěny, v anatasové struktuře je každý osmistěn v kontaktu s 8 sousedními osmistěny, viz obr. 7.



Obr. 7 Mřížková struktura rutilu a anatasu [17]

Struktura povrchu oxidu titaničitého v souvislosti s jeho fotokatalytickou aktivitou byla nejrozsáhleji studována na povrchu monokrystalu rutilu s orientací krystalové roviny (110). Jedná se o termodynamicky nejstabilnější orientaci roviny povrchu. Studium těchto struktur ukázalo, že skladba elektronových energetických pásů téměř ideálního  $\text{TiO}_2$  povrchu je v podstatě stejná jako v celém objemu rutilu. Struktura těchto pásů byla určena pomocí fotoemise a inverzní fotoemise. Ty prokázaly, že zaplněný valenční pás se pohybuje v oblasti přibližně 6 eV a je složen z O 2p orbitalů a prázdný vodivostní pás se skládá z Ti 3d, 4s a 4p orbitalů. Ti 3d orbital dominuje nejnižší části vodivostního pásu. Důležitou roli ve fotokatalytických dějích hrají také vakance na povrchu materiálu. Na obr. 8 jsou znázorněny 3 typy těchto vakancí.

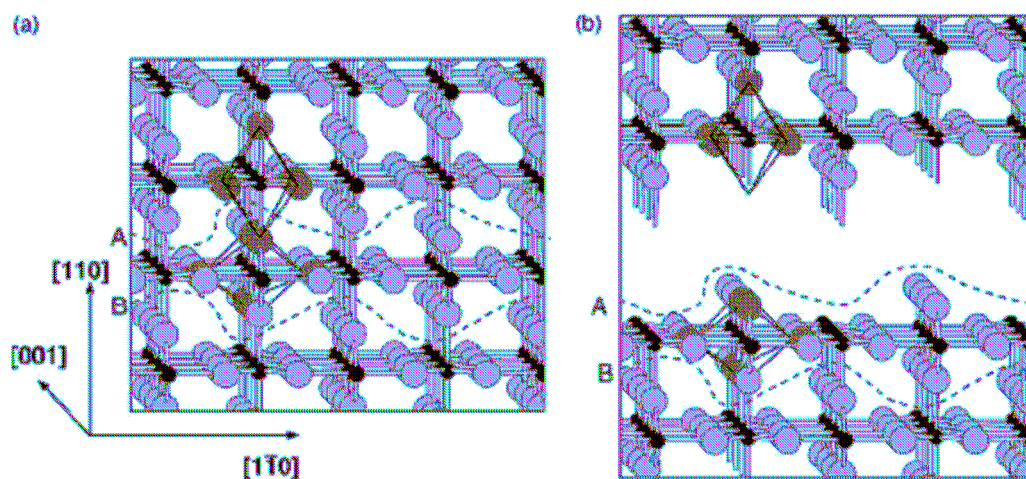


Obr. 8 Druhy vakancí ve struktuře [17]

Na povrchu rutilu (110), který obsahuje tyto vady, objevil Henrich a kol. hydroxilové skupiny, které se vytvořily po adsorpci  $\text{H}_2\text{O}$ . Adsorbovaná molekula  $\text{H}_2\text{O}$  tedy reaguje s atomem kyslíkového můstku za vzniku dvou OH skupin. Další studie byly provedeny i na povrchu (101) monokrystalu anatasu a anatasu polykrystalického a ukázalo se, že princip fotokatalytických procesů je velmi podobný fotokatalytickým dějům probíhajícím na povrchu rutilu. [17]

### 2.6.2. Struktura povrchu rutilu $\text{TiO}_2$ (110)

Povrch rutilu (110) je termodynamicky nejstabilnější rovina krystalu a jednoduchá pravidla mohou v podstatě předurčit strukturu a stabilitu  $\text{TiO}_2$  (110) – (1 x 1). Proto je tento koncept velmi používaný pro další plochy krystalu  $\text{TiO}_2$  a také další oxidické materiály. Ačkoli je povrch  $\text{TiO}_2$  (110) velmi stabilní, při vysokých teplotách dochází ke změně vnitřní struktury. Model struktury rutilu (obr. 9) je složený z mírně deformovaných osmistěnnů. Podél směru roviny [110] jsou tyto osmistěny orientované podél delších os střídavě o  $90^\circ$ . Otevřené kanály jsou viditelné ve směru [001]. Přerušované čáry na obrázku uzavírají opakující se jednotku s neutrálním nábojem bez dipólového momentu kolmého ke směru [110]. [18]



Obr. 9 Model struktury rutilu [18]

#### 2.6.2.1. Stabilita povrchu

Pro určení stability oxidických povrchů, byly popsány dva koncepty. První je založen na stabilitě iontového povrchu na čistě elektrostatickém základě. Druhý koncept, autokompensace, je vyvinut speciálně pro povrchy polovodičů a aplikovaný na povrchy kovů a oxidů. Krystalem je veden myšlený řez podél čáry A (obr. 9(b)). Stejný počet  $\text{Ti} \rightarrow \text{O}$  a  $\text{O} \rightarrow \text{Ti}$  vazeb je přerušen a povrch je tzv. autokompenzován. Tento

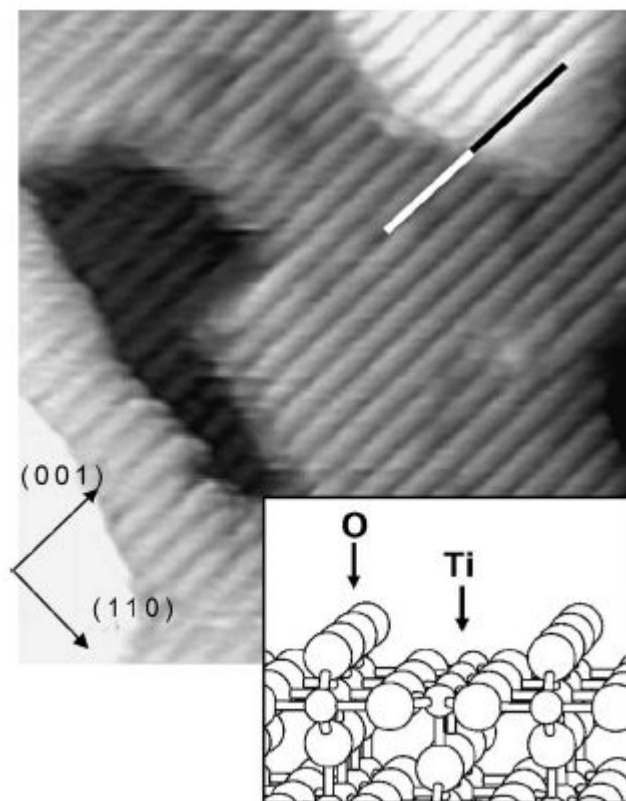
model umožňuje částečně nalézt kovalentní vlastnosti v mnoha oxidicko-kovových materiálech obsahující  $\text{TiO}_2$ . Oba koncepty jsou používány jako doplňková možnost zkoumání povrchů a reprezentují nezbytné, ale dostatečné podmínky pro stabilitu povrchu.

Dále jsou uvedeny 3 kategorie pro iontové (nebo částečně iontové) struktury. Typ 1 (neutrální, se stejným počtem kationtů a aniontů na každé ploše rovnoběžné k povrchu) je stabilní. Typ 2 (plochy nábojů, ale ne dipólový moment následkem rovinného uspořádání) je také stabilní. Typ povrchu 3 (nábojové plochy a dipólový moment v opakující se jednotce kolmé k povrchu) je obecně nestabilní.

Rutilový povrch (110) – (1 x 1) na obr. 9(b) obsahuje dva rozdílné druhy atomů titanu. Podél směru [001] se řady s šestnásobným uspořádáním Ti atomů střídají s pětinasobným uspořádáním Ti atomů s jednou volnou vazbou kolmou k povrchu. Jsou také vytvářeny dva typy kyslíkových atomů. Takzvané atomy přemost'ujícího kyslíku postrádají jednu vazbu k Ti atomu v nejvrchnější vrstvě povrchu a jsou dvojnásobně uspořádané. Tyto atomy přemost'ujícího kyslíku jsou předmětem mnoha debat. Protože jejich uspořádání je nenasycené, atomy z těchto řad jsou považovány za snadno odstranitelné tepelným žíháním. Výsledné bodové defekty ovlivňují celkovou chemii povrchu dokonce i v makroskopické velikosti a mají vliv i na fotokatalytickou aktivitu tohoto povrchu. [18]

#### **2.6.2.2. Povrch rutilu zkoumaný metodami STM a AFM**

Pro analýzu  $\text{TiO}_2$  (110) jsou nejčastěji používanými analýzami metody STM (Scanning tunneling microscopy) a nověji také bezkontaktní AFM (Atomic Force Microscopy). Tyto techniky poskytují cenný a velmi detailní pohled do lokální povrchové struktury.



Obr. 10 STM obrázek stechiometrie  $\text{TiO}_2$  povrchu,  $140 \text{ \AA} \times 140 \text{ \AA}$  [18]

Obr. 10 ukazuje stechiometrii povrchu (1 x 1). Jasné a tmavé řady leží podél směru [001]. Vzdálenost mezi řadami je  $6,3 \pm 0,25 \text{ \AA}$ , podle dohody s velikostí elementární buňky  $6,5 \text{ \AA}$  podél [110]. Není ihned zřejmé, jestli jasné řady korespondují s řadami atomů přemostujících kyslíků nebo pětinasobně uspořádanými  $\text{Ti}^{4+}$  ionty. Řady přemostujících kyslíků vyčnívají z plochy povrchu na povrchu  $\text{TiO}_2$  (110), tedy pokud při analýze STM byl dominantní topografický efekt, tyto řady jsou zobrazeny s vysokým kontrastem. Je tedy evidentní, že to není tento případ, a že místa Ti jsou znázorněna jasně. Byly pozorovány formace iontů (které jsou vznikly adsorbí do Ti míst) na povrchu světlých řad.

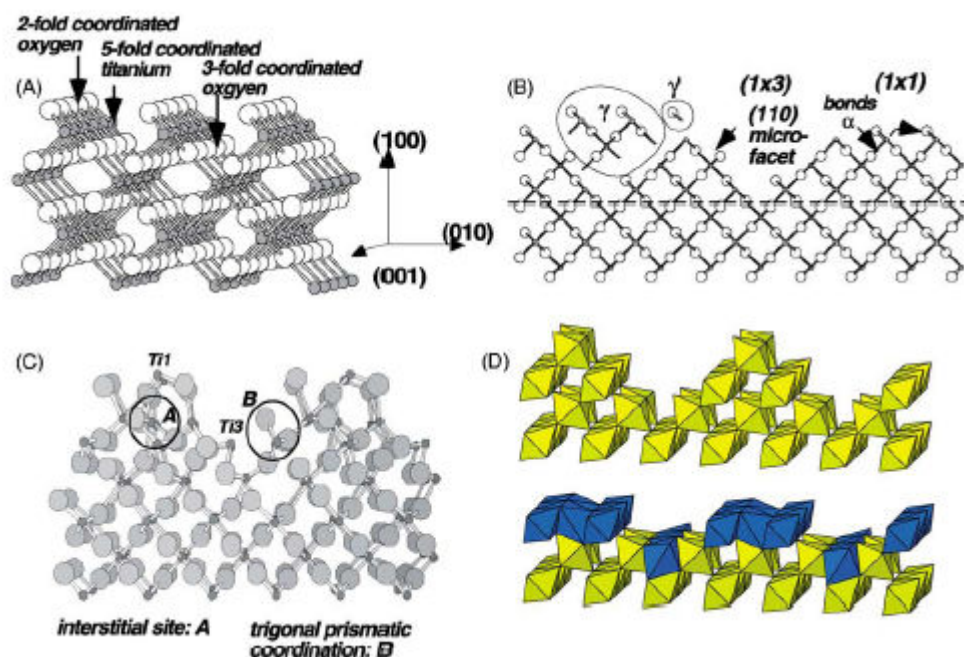
V posledních letech se pro studia povrchů  $\text{TiO}_2$  začalo používat i metody mikroskopie atomárních sil s nekontaktním mode (AFM). [18]



### 2.6.2.3. Defekty povrchu

Schopnost zjistit množství vad povrchu je jedním z hlavních důvodů, proč jsou  $\text{TiO}_2$  povrchy tak dobře charakterizovatelné a slouží jako modelové systémy pro ostatní materiály. Protože nedokonalosti jako vakance představují změny v elektronové struktuře, mohou být určovány spektroskopickými technikami. [18]

#### 2.6.3. Struktura povrchu rutilu $\text{TiO}_2$ (100)



Obr. 11 Struktura povrchu rutilu  $\text{TiO}_2$  (100) [18]

Tato struktura povrchu vzniká, pokud stejné množství vazeb  $\text{Ti} \rightarrow \text{O}$  a  $\text{O} \rightarrow \text{Ti}$  je přerušeno myšlenou čarou v objemu viz obr. 11(B). Vyjmutý objem označený jako  $\gamma$  je charakterizován stechiometrií povrchu rovinou {110}. Aby byl vyrovnán zmenšený objem (1 x 3) povrchu (pozorovaný fotoemisí), nejvzdálenější atomy přemostujícího kyslíku ( $\gamma$ ) jsou také považovány za chybějící. Povrch rentgenové struktury naznačuje relaxační model (obr. 11(C)). Díky výsledkům z rentgenové difrakce původního modelu byl přehodnocen způsob tvorby mikrorovinného modelu a byly navrženy nové struktury (obr. 11(D)). Schematický model ilustrovaný na obr. 11(D) ukazuje původní mikrorovinný model (nahore) a nový model (dole). [18]

#### 2.6.4. Další roviny struktury povrchu rutilu

Sousedící povrchy  $\text{TiO}_2$  nebyly studovány v takové míře jako rovina povrchu (110). Z dalších rovin byl v posledních letech nejrozsáhlejší výzkum byl proveden v posledních letech na povrchu  $\text{TiO}_2$  (210).  $\text{TiO}_2$  (210) leží přesně uprostřed mezi rovinami (110) a (100), který je nejtěsněji uspořádanou strukturou. Atomová simulace, založená na Coulombické interakci mezi ionty a krátkodobé interakci komponentů navzájem se odpuzujících, předpovídala „pilozubou“ strukturu povrchu obsahující {110} nanoroviny. Šířka každé nanoroviny je 1,5 násobek šířky povrchu elementární buňky (110) – (1 x 1). Nanoroviny jsou ukončeny řadou atomů Ti, které nesou atomy přemosťujícího kyslíku. Povrchová energie této struktury je předpokládána  $2,07 \text{ J/m}^2$ . (To může být srovnatelné s povrchovou energií  $1,78 \text{ J/m}^2$  odvozenou použitím podobného výpočtu pro  $\text{TiO}_2$  (110)). [18]

#### 2.6.5. Struktura povrchu anatasu

Některé komerčně využívané práškové materiály s fotokatalytickým účinkem jsou směsí rutilu a anatasu. Např. Degussa P25 je složena z 80-90 % anatasu a zbývající množství je rutil. Tento poměr jednotlivých modifikací  $\text{TiO}_2$  zaručuje poměrně vysokou fotokatalytickou účinnost. Bylo prokázáno, že anatas má vyšší aktivitu v případě  $\text{O}_2$  fotooxidace než rutil, ale nemusí tomu tak být u všech typů fotokatalytických procesů. Anatas a rutil mají rozdílnou strukturu a proto vykazují i rozdílné chemické vlastnosti. [18]

Nejpodrobnější analýzy povrchu anatasu byly provedeny na termodynamicky nejstabilnější rovině (101). Průměrná povrchová energie na rovnovážném modelu anatasového krystalu je nižší než u rutilu. To může vysvětlovat nižší stabilitu nanoskopických  $\text{TiO}_2$  částic v rutilové fázi. Protože je anatas metastabilní fází, může přecházet ve fázi rutilu již při poměrně nižších teplotách. [18]

Atomy titanu v řadách mají pětinasobné a šestinasobné uspořádání. Atomy titanu na okrajích jsou uspořádány čtyřnasobně a mají vyšší reaktivitu při adsorpci plynů. Dvojnásobně uspořádané atomy kyslíku jsou lokalizované na vyvýšeninách struktury. Trojnásobně uspořádané atomy kyslíku jsou ve vzdálenosti  $0,06 \text{ \AA}$  a pětinasobně uspořádané atomy Titanu  $\sim 0,17 \text{ \AA}$ , takže povrch vykazuje mírně ohnutou geometrii. [18]

Ve shodě s povrchem rutilu (110) můžeme očekávat, že dvojnásobně uspořádané atomy kyslíku se mohou odstranit při žhánání a dochází k růstu bodových defektů.

Některé vady v atomové struktuře jsou identifikované v obrazu AFM. Výpočet elektrostatického potenciálu také předurčuje povrch rutilu (110) pro snadnější fotokatalytickou redukci než povrch anatasu (101). [18]

#### **2.6.5.1. Anatas (0 0 1)**

Stabilní, tzv. samokompenzační anatasový povrch (001), má výhradně pětinasobně uspořádané atomy Ti, stejně jako dvojnásobně nebo trojnásobně uspořádané atomy kyslíku. Povrch (001) – (1 x 1) je velmi nestabilní, nicméně se vytváří u materiálu při vyšších teplotách. [18]

#### **2.6.5.2. Další anatasové povrchy**

Anatasový povrch (100) může být poměrně stabilní, pokud tato plocha není koncovou rovinou na povrchu rovnovážného modelu krystalu. Takové plochy jsou pozorovány u práškových materiálů. [18]

#### **2.6.6. Vlastnosti tenkých vrstev oxidů titanu**

Nejvýznamnějšími vlastnostmi tenkých vrstev oxidů titanu  $\text{TiO}_x$ , kde  $x$  určuje stechiometrii vrstvy jsou:

1. poměrně vysoká tvrdost,
2. vynikající odolnost proti otěru,
3. vynikající odolnost proti korozi,
4. nízký koeficient tření,
5. transparentnost,
6. chemická inertnost,
7. možnost vytvářet nestechiometrické sloučeniny v širokém rozsahu,
8. polovodičová vodivost,
9. vybrané optické vlastnosti – transmise ve viditelné oblasti a reflexe v infračervené oblasti spektra [16],
10. fotokatalytické vlastnosti a superhydrofilita [1].

Tyto vlastnosti lze využít v řadě praktických aplikací.

Tenké vrstvy  $\text{TiO}_x$  se dnes používají jako dekorační, ořezuvzdorné, antifrakční a mechanicky odolné povlaky.

Třebaže tenké vrstvy  $\text{TiO}_x$  již umožnily realizovat řadu aplikací, možnosti povlaků ještě nejsou zdaleka vyčerpány. Vlastnosti nestechiometrických  $\text{TiO}_x$  vrstev

nejdou zatím uspokojivě prostudovány. To úzce souvisí s tím, že každé kombinaci parametrů depozičního procesu odpovídají určité vlastnosti vytvářených vrstev. Změna některého depozičního parametru může silně ovlivnit nejen plazmochemické procesy probíhající v depoziční nádobě, ale i kondenzaci částic na substrátu. Důsledkem takové, někdy velmi nepatrné, změny může být značná změna vlastností vytvářených vrstev. Z toho je patrná obtížnost optimalizace vlastností vrstev, jejich reprodukovatelné přípravy a nemožnosti jednoduchého přenesení technologického postupu z laboratorního zařízení do velkého průmyslového zařízení. Tyto klíčové problémy přípravy tenkých vrstev lze řešit jedině na základě detailního studia a pochopení fyzikálních procesů probíhajících v depoziční nádobě, včetně procesů probíhajících na substrátu [3].

Pojem systém tenká vrstva – substrát se zavedl v okamžiku, kdy se tloušťka materiálu snížila natolik, že poměr povrchu k objemu značně vzrostl. Tehdy začaly mít podstatný vliv na vlastnosti této vrstvy povrchové děje, které se diametrálně odlišují od stavů vnitřních. Z tohoto důvodu je třeba vrstvu i substrát zkoumat jako systém, neboť vlastnosti substrátu (fázové a chemické složení, pnutí, mikrostruktura, homogenita atd.) mají výrazný vliv na konečné vlastnosti systému tenká vrstva – substrát. Z toho vyplývá, že je třeba sledovat nejen kvalitu samotné tenké vrstvy, ale i děje, které jsou depozičními, popř. předdepozičními procesy v substrátu iniciovány [4].

## **2.7. Fotokatalytické vlastnosti $\text{TiO}_2$**

Oxid titaničitý je používán jako bílý pigment v rozmanitých barvách, kosmetických přípravcích a potravinových doplncích. Ovšem typ oxidu titaničitého, který se jako pigment používá, se liší od toho, který se používá jako fotokatalyzátor. V obou případech má oxid titaničitý jeden soubor vlastností. Je polovodič a je chemicky aktivován světelnou energií. Pokud je  $\text{TiO}_2$  používán jako bílý pigment, anebo činidlo absorbující ultrafialové světlo, je fotoaktivita považována za problém, který je nutno kontrolovat. Směřuje totiž k tomu, že rozkládá organické materiály, jež přijdou s  $\text{TiO}_2$  do styku. Tento efekt dává vznik známému úkazu – zkřídovatění barvy – při němž se organické složky barvy rozkládají v důsledku fotokatalytického účinku.

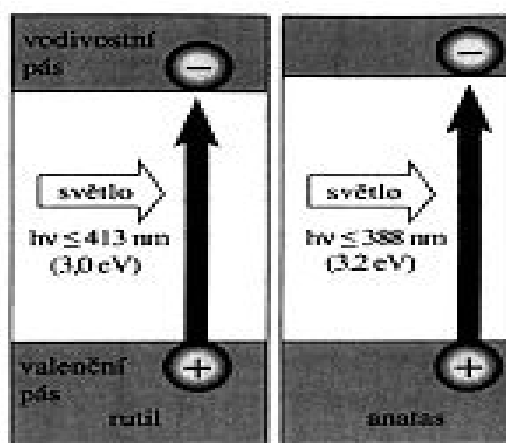
Na druhé straně umožňuje oxid titaničitý jako fotokatalyzátor, aby tato fotoaktivita hrála pozitivní roli. Rozkládá materiály dle naší volby, např. nečistotu,

špínu, páchnoucí chemikálie, dráždicí látky, toxické chemikálie, kouřové zbytky, bakterie aj. [1].

### 2.7.1. Princip fotokatalytické reakce

Oxid titaničitý, používaný v průmyslových výrobcích jako jsou barvy, je téměř vždy typu rutilu. Oxid titaničitý, který má strukturu anatasu, vykazuje vyšší fotokatalytickou aktivitu než ostatní formy  $\text{TiO}_2$ .

Jedna z příčin spočívá v rozdílech struktur energetických pásů. Energie zakázaného pásu pro polovodič určuje minimální energii světla požadovanou k tomu, aby bylo možné vybudit elektrony z valenčního pásu do pásu vodivostního. Pro oxid titaničitý ve formě anatasu je tato energie 3,2 eV (elektronvolt), což odpovídá UV světlu o vlnové délce 388 nm, zatímco energie zakázaného pásu pro formu rutilu je 3,0 eV, což odpovídá UV světlu o vlnové délce 413 nm viz obr. 12. V technické terminologii označuje energie zakázaného pásu pro polovodič minimum energie potřebné k přeskočení elektronů z valenčního pásu do pásu vodivostního, což může vyvolat vznik elektrické vodivosti (fotokonduktivity). Ve valenčním pásu vznikají tzv. „díry“, které jsou způsobeny nepřítomností elektronů. Tyto díry mohou reagovat s vodou a vytvořit tak vysoce reaktivní hydroxylový radikál ( $\cdot\text{OH}$ ). Díry i hydroxilové radikály jsou velmi silná oxidační činidla.

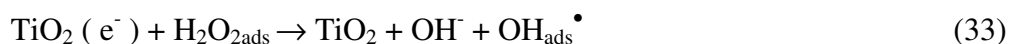
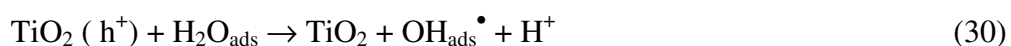


Obr. 12 Energetický diagram pro  $\text{TiO}_2$  a důležité elektrochemické potenciály [1]

Fotokatalytická reakce začíná vystavením oxidu titaničitého světlu a probíhá vždy za přítomnosti vzdušného kyslíku. Poté, co je světlo absorbováno oxidem titaničitým, vznikají dva typy nosičů nábojů – elektrony ( $e^-$ ) a díry ( $h^+$ ). Ve vodivých materiálech, tzn. v kovech, jsou tyto páry nábojů bezprostředně rekombinovány.

Na polovodičích jako je  $\text{TiO}_2$  však existují po delší časové období. Poměr rychlosti rekombinace elektronů a děr k rychlosti tvorby párů elektron – díra je dobrým indikátorem maximální účinnosti fotokatalytického rozkladu přiléhajících (adsorbovaných) molekul vody (vzdušná vlhkost). Když jsou tyto adsorbované molekuly zoxidovány děrami, vytváří se hydroxilové radikály ( $\cdot\text{OH}$ ). Tyto radikály pak mohou reagovat s organickými sloučeninami, vytvářejíce z počátku volné radikály (nestabilní molekuly, které mají jeden nespárovaný elektron). Přítomný molekulární kyslík má také nespárované elektrony, a proto ochotně reaguje s těmito volnými radikály. Vytváří organické peroxidové radikály, které k tomu, že obsahují nespárovaný elektron, obsahují nyní také dva kyslíky, a mohou se tudíž účastnit řetězových reakcí a rozkládat organické materiály [1].

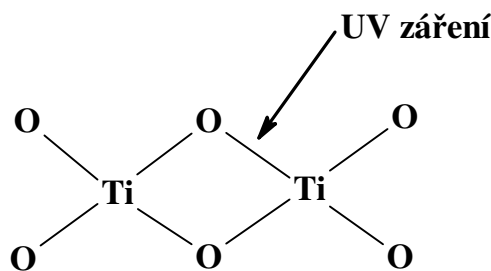
Fotokatalýza zahrnuje tyto reakce, viz rovnice 28-33: oxidaci a oxidické štěpení, redukci, geometrickou a valenční isomeraci, substituci, kondenzaci a polymeraci. [18]



### 2.7.2. Superhydrofilita

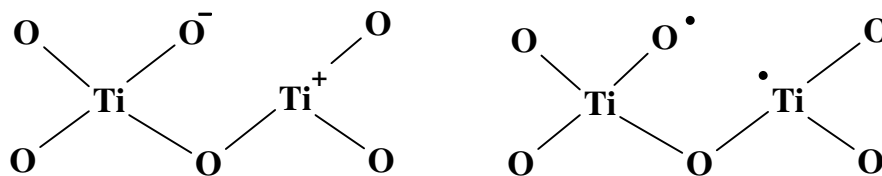
Důsledkem absorpce UV záření  $\text{TiO}_2$  fotokatalyzátorem je kromě výše zmíněného rozkladu organických látek také reakce vedoucí k tvorbě povrchových OH skupin. Přítomnost OH skupin zvyšuje povrchovou energii, což vede ke zvýšení hydrofility povrchu až do mezního stavu tzv. superhydrofility, neboť smáčivost povrchu je určena především povrchovou energií. [1]

### 2.7.3. Model zvyšování hydrofility



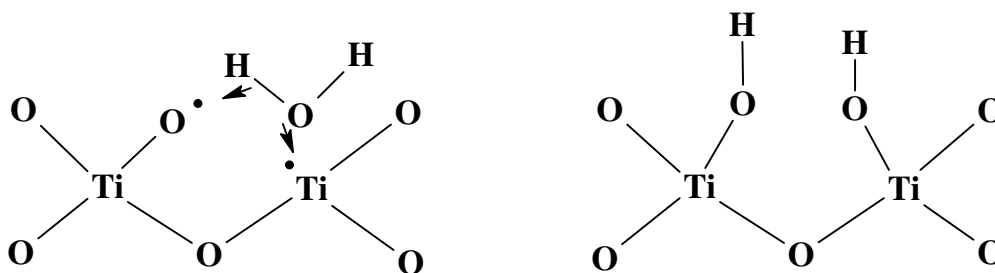
Obr. 13 Působení UV záření na vrstvu [19]

UV záření může způsobit rozrušení chemické vazby mezi atomem kyslíku a atomem titanu. Pokud se vazebné elektrony při tomto rozrušení přesunou k elektronegativnějšímu atomu, můžeme předpokládat vznik kladného náboje na atomu titanu a záporného náboje na „částečně uvolněném“ atomu kyslíku. Skutečnost je asi složitější – můžeme tedy předpokládat druhý krajní případ, že se elektrony z vazebného páru rozdělí k oběma atomům stejně (homolyticky). Potom na obou atomech zůstane krátkodobě po jediném elektronu. Oba uvedené stavy jsou nestabilní – vysoce reaktivní a budou přitahovat především polární molekuly z okolí.



Obr. 14 Jevy při rozrušení chemické vazby UV zářením [19]

Přiblíží-li se tedy molekula vody (z vodní páry v ovzduší), natočí se tak, aby se jeden z atomů vodíku (nositel částečného kladného náboje v polární molekule vody) přiblížil k atomu kyslíku se záporným nábojem nebo nesvázaným elektronem. Atom kyslíku v molekule vody se potom přiblíží ke zdroji kladného náboje – tedy k atomu titanu. Protože afinita kyslíku k titanu je veliká, dojde k rozštěpení původní molekuly vody a jejímu navázání podle uvedeného schématu. Povrch oxidu titaničitého s –OH skupinami je silně polární a vlastně takto může dojít ke zvýšení původní polaridy povrchu. [19]



Obr. 15 Model zvyšování hydrofilicity [19]

## 2.8. Metody vytváření tenkých vrstev

Pro vytváření tenkých vrstev bylo vyvinuto velké množství metod.

Nejčastěji používané metody jsou:

1. sol-gel,
2. elektrolytické nanášení,
3. PVD,
4. CVD,
5. PECVD.

### 2.8.1. Metody sol-gel

Metoda sol-gel umožňuje přípravu vrstev na povrchu substrátů z různých materiálů. Sol je koloidní stav – pevná část (fáze) skládající se z malých oddělených částic. Gel je souvislý materiál propojený molekulární sítí (jednoduše souvislá síť). Takto vytvořené vrstvy zlepšují vlastnosti podložního materiálu a mohou měnit absorpci záření ve viditelné části spektra, jsou homogenní a dobře přilnavé. Vrstvy se nanášejí na substrát různými způsoby, například dip – coating, což je metoda nanášení vrstev na substrát ponořením substrátu do solu a poté vytažením substrátu s vrstvou konstantní rychlostí. Vzorky se po vysušení vypalují. [3]

### 2.8.2. Metody elektrolytického nanášení

Elektrolytické depoziční procesy jsou založeny na vylučování povlaků z elektrolytu působením elektrického pole mezi dvěma elektrodami. Jestliže jsou elektrody připojeny ke zdroji stejnosměrného proudu (DC), kladně nabitě ionty se v elektrolytu pohybují směrem ke katodě a negativně nabitě ionty obráceně. Tento pohyb iontů elektrolytem vytváří elektrický proud. Elektrolýza převádí elektrickou



energii na energii chemickou, která je v elektrolytických reakcích spojena se změnou oxidačního stavu v části obvodu (v elektrolytu, na anodách nebo na rozhraní) a lze ji prokázat např.:

1. rozpouštěním kovových iontů v elektrolytu,
2. vylučováním kovů z elektrolytu,
3. vytvářením konverzního povlaku změnou oxidačního stavu na anodě, např. v procesu anodické oxidace vývojem plynů. [3]

### **2.8.3. Fyzikální depozice vrstev – metody PVD**

Technologie PVD mohou být s úspěchem použity nejen na součástky z oceli, ale i z hliníku a jeho slitin, z plastu a z dalších materiálů bez jejich tepelné degradace během depozice vrstvy. V současnosti jsou běžně používány v průmyslu. Dnes existuje několik základních PVD procesů používaných pro vytváření tenkých vrstev, např.:

1. reaktivní/nereaktivní napařování,
2. reaktivní/nereaktivní naprašování,
3. reaktivní/nereaktivní iontové plátování.

Nevýhodou této metody je značná směrovost a problémové depozice na tvarově komplikované substráty. [3]

### **2.8.4. Chemická depozice vrstev – metody CVD**

Technologie CVD patří mezi nejstarší a nejlépe propracované metody. Je založena na principu klasické chemické syntézy vrstev z plynné fáze při teplotě cca 1000 °C. Řízení přívodu plynů umožňuje vytvářet gradientní vrstvy různého složení jako silicid titanu  $\text{TiSi}_x$ , nitrid titanu  $\text{TiN}_x$ , karbid titanu  $\text{TiC}_x$  apod. na tomtéž zařízení. Těchto několik příkladů názorně ukazuje, že možnosti chemické depozice vrstev jsou velmi široké. Principiálně je možné do depozičního zařízení napouštět prakticky libovolnou kombinaci plynů.

Třebaže technologie CVD přípravy tenkých vrstev je dnes dobře propracována, její použití je značně omezeno vysokou teplotou depozičního procesu. V řadě případů nelze metodu CVD použít, protože depoziční teplota musí být nízká, aby nedošlo k tepelné degradaci základního materiálu. Ukazuje se, že pro depozici kvalitních vrstev při teplotách cca 500°C a nižších jsou velmi perspektivní fyzikální metody depozice vrstev PVD.

Jednou z největších předností této metody je difúzní charakter depozice umožňující povlakování tvarově složitějších substrátů. [3]

#### 2.8.5. Plazmochemická depozice vrstev z plynné fáze – metoda PECVD

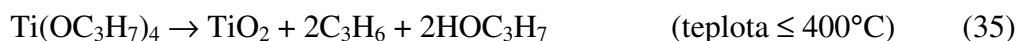
Rozvoj plazmochemických metod vytváření tenkých vrstev byl stimulován především naléhavou potřebou snížit procesní teplotu při vytváření vrstev klasickou chemickou syntézou, tj. metodou CVD. Takovou možnost fyzikálně chemické metody poskytují, když chemické reakce probíhají v ionizovaném prostředí, tj. v plazmatu. Proto se tyto metody, využívající plazmatu k vyvolání požadované chemické reakce, obvykle nazývají metody PECVD.

Depozice tenkých vrstev metodou PECVD využívá aktivace pracovní směsi ve výboji obklopujícím povrch povlakovaných předmětů. V plazmatu tohoto výboje dochází k molekulární excitaci jednotlivých komponent pracovní směsi, která indukují syntézu vrstev novým rovnovážným procesem bez nutnosti ohřevu povlakovaného předmětu na vysokou teplotu.

Možnost vytváření plazmatu v zařízeních pracujících na principu PECVD může být výhodně využita i k čištění povrchu předmětů odprašováním bezprostředně před depozicí vrstev. Tím lze příznivě ovlivnit adhezi tenkých vrstev vytvářených PECVD procesem při nízkých teplotách.

Pro generování plazmy lze použít elektrické pole, a to buď stejnosměrné, vysokofrekvenční nebo mikrovlnné. Přenos vysokofrekvenčního výkonu do plazmatu může být kapacitní, nebo induktivní. Při kapacitně vázaném výboji je možné různé uspořádání elektrod, např. pro povlakování rovinných substrátů je výhodnější depoziční nádoba s rovinnými paralelními elektrodami, pro povlakování válcových a tvarových předmětů je naopak výhodnější uspořádání s koncentrickými válcovými elektrodami. Induktivně vázaný výboj umožňuje bez-elektrodové uspořádání a je využíván pro velké výkony. [3]

Jedním z nejčastěji používaných prekurzorů při depozicích tenkých TiO<sub>2</sub> vrstev metodou PECVD je metal organikum titanium IV isopropoxid Ti(O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> – TTIP. Reakce a procesy, které probíhají během depozice vrstev metodou CVD při použití TTIP jako zdroje titanu, byly studovány Gladfelterem a kol. V závislosti na teplotě při depozici byly formulovány následující reakce:



Tyto rovnice lze formulovat pouze pro procesy bez použití plazmového výboje, neboť plazmatické procesy jsou z hlediska fyzikálního i chemického velmi komplikované. Jednoznačná charakteristika těchto dějů nebyla dosud formulována. [20]

### 3. Experimentální část

Tato část diplomové práce se zabývá studiem  $\text{TiO}_2$  vrstev deponovaných metodou PECVD. Cílem experimentu je nalezení vztahů mezi parametry depozice a povrchovou energií případně jejími složkami na fotokatalyticky aktivních vrstvách oxidu titanu.

Pro měření byly použity vrstvy deponované bez plazmatu a dále vrstvy deponované s využitím plazmatu při různých předpětích a teplotách.

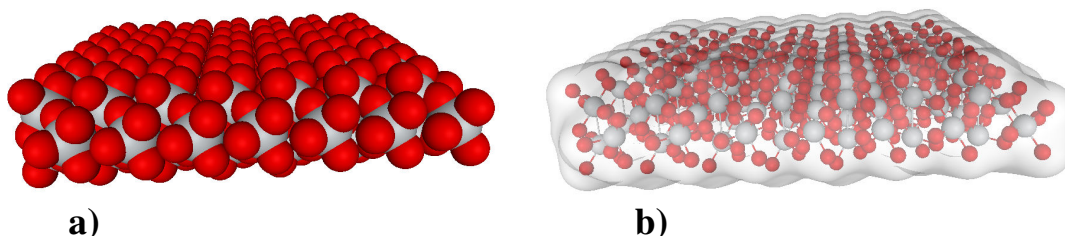
Vzorky tenkých  $\text{TiO}_2$  vrstev nanášených bez využití plazmového výboje byly vybrány pro analýzy za účelem porovnání s vrstvami deponovanými plazmaticky, neboť termická depozice je z hlediska fyzikálního i chemického jednodušším procesem.

Tenké vrstvy s předpětím jsou nanášené na napájené elektrodě, vrstvy bez předpětí jsou deponované na elektrodě uzemněné.

#### 3.1. Model povrchové vrstvy krystalicky organizovaného oxidu titaničitého

Ve spolupráci s Ing. Janem Grégrem z Katedry chemie, Fakulty pedagogické, TU v Liberci byl vytvořen model povrchu  $\text{TiO}_2$ . Můžeme tak vysvětlit změnu polárních složek a zvyšování hydrofility ze strukturního hlediska.

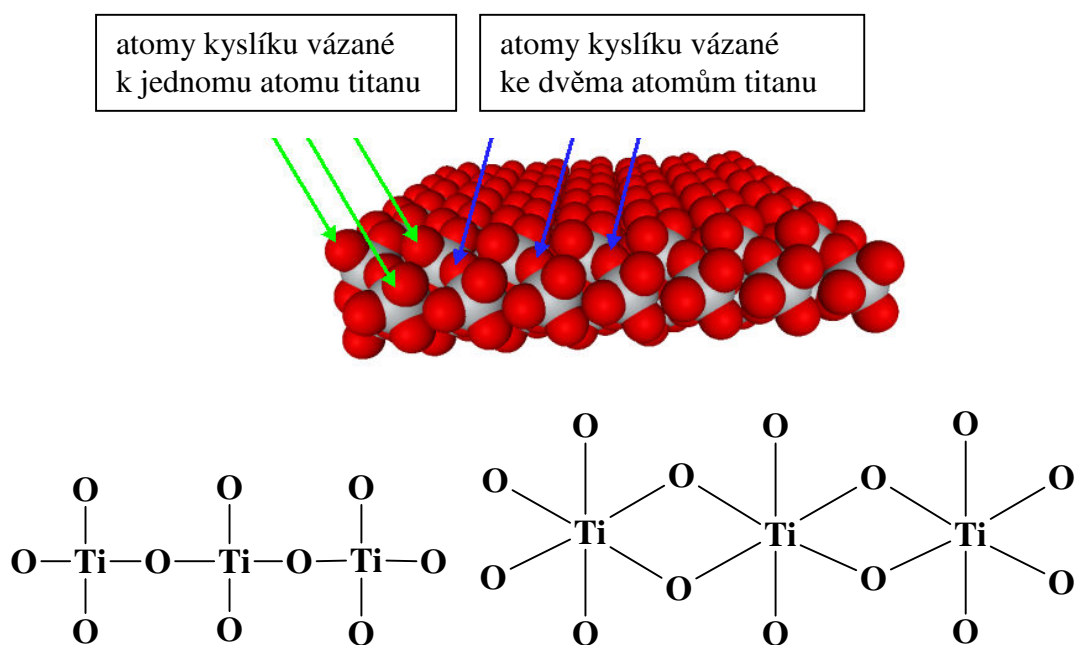
Levý kalotový model (obr. 16a) struktury byl vytvořen na základě nabídky softwaru Diamod 3,0 - [www.crystalimpact.com](http://www.crystalimpact.com) - rozšířením původního modelu rutilu na cca 5000 atomů a odstraněním části krystalu. Vpravo (obr. 16b) model povrchu destičky z oxidu titaničitého v softwaru ViewerLite 5,0. (Kyslík – červený, Titan – šedý).



Obr 16. a) model struktury rutilu, b) model povrchu destičky oxidu titaničitého

Povrch krystalu předpokládáme s plně obsazenými vazebnými místy na titanu atomy kyslíku. Na základě modelu můžeme rozlišit dva typy povrchových atomů

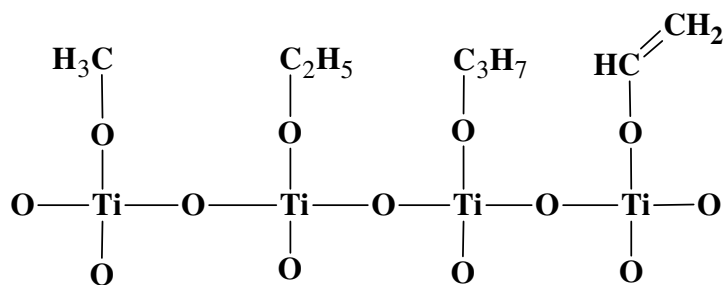
kyslíku, a to ty, které jsou vázané k jedinému atomu titanu a ty, které jsou vázané ke dvěma atomům titanu.



Obr 17. Plošné schéma vazby kyslíkových atomů

Titan a kyslík mají značný rozdíl elektronegativit (cca 1,9 Paulingových jednotek), znamená to, že vazba mezi oběma atomy je silně polární lze ji dokonce považovat za iontovou, neboť rozdíl elektronegativit je větší než 1,7. Uvnitř krystalu, nebo i amorfních částic  $\text{TiO}_2$ , je tato polarita kompenzována vzájemným seskupením atomů, ale na povrchu se může projevit. Povrchové kyslíkové atomy budou mít díky vyšší elektronegativitě parciální záporný náboj, a mohou tedy silně přitahovat kladně nabitě částice nebo molekuly s dipólem (jako je molekula vody).

Při přípravě vrstev oxidu titaničitého plazmatickým nanášením rozkladných produktů titania IV isopropoxidu může být povrchová vrstva znečištěna vazbou organických zbytků, což bylo dokázáno metodou rentgenové fotoelektronové spektroskopie XPS. Pravděpodobné uspořádání povrchu může tedy obsahovat i následující schéma:



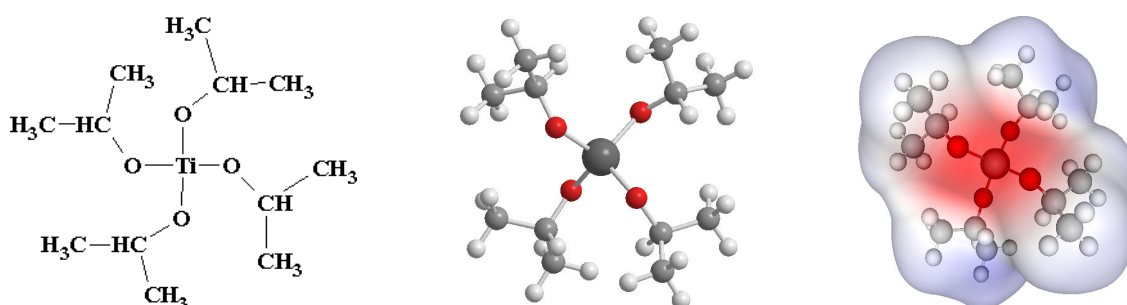
Obr 18. Schéma uspořádání povrchu

Takovýto povrch vykazuje nižší stupeň polaritu, elektronegativní kyslíky jsou „maskovány“. Vazba Ti–O–C je však málo stabilní v agresivním prostředí a působením molekul vody v součinnosti s UV zářením (nebo rychleji vodou za varu) může dojít k chemickému odstranění organických skupin z povrchu, a tím též k vzniku čistého polárního a aktivního povrchu Ti – O.

Lze tedy předpokládat, že ke zvyšování polaritu vrstev může dojít jednak v důsledků čištění povrchu pomocí fotokatalytické reakce aktivované UV zářením a dále zvyšováním počtu hydroxilových OH skupin.

### 3.2. Charakteristika studovaného materiálu

Vzorky použité v této práci byly vytvořeny v Laboratoři povrchových technologií Katedry materiálu na TU v Liberci v aparatuře pro plazmochemickou depozici tenkých vrstev (metoda PECVD). Prekurzorem pro depozici byl Titanium IV isopropoxide (obr. 19) (Tetraisopropyl titanate, Titanium isopropylate)  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  - hmotnostní prvkové složení: Ti 16,84 %, O 22,52 %, C 50,71 %, H 9,93 %. V této aparatuře je možné provádět i depozici metodou CVD.



Obr 19. Titanium IV isopropoxide

Fotokatalytické účinky tenkých vrstev  $\text{TiO}_2$  byly zjišťovány prostřednictvím poklesu koncentrace organického barviva ORANGE II ve vodném roztoku. Tímto měřením se zabývala diplomová práce zaměřená na studium fotokatalytických vlastností  $\text{TiO}_2$  vrstev. [4]

Předpoklad: reakce je zpočátku z hlediska kinetiky reakcí 1. řádu, tzn. monomolekulární reakce, zanedbává se tvorba a rozklad meziproduktů. Rychlost reakce je v takovém případě přímo úměrná koncentraci, viz. rovnice

$$\frac{dc}{dt} = -K_R \cdot c \quad (36)$$

kde  $K_R$  je hledaný rychlostní součinitel reakce a  $c$  je koncentrace. Po integraci dostáváme rovnici ve tvaru

$$\ln(c) = -K_R \cdot t + c_0 \quad (37)$$

kde  $c_0$  je počáteční koncentrace. Řešením rovnice (37) je exponenciála

$$c = e^{-K_R \cdot t} + c_0 \quad (38)$$

Rovnice (37) je v semilogaritmických souřadnicích rovnicí přímky se směrnici  $K_R$ . Rychlostní součinitel je tedy dán výrazem

$$K_R = \ln\left(\frac{c_0}{c}\right) \cdot \frac{1}{t} \quad (39)$$

Výsledný rychlostní součinitel  $r$  je normalizován na objem měřeného vodného roztoku acid orange 7  $V$  [dm<sup>3</sup>], geometrickou ozařovanou plochu vzorku  $S$  [m<sup>2</sup>] a intenzitu dopadajícího záření  $P$  [W.m<sup>-2</sup>] a je vypočten dle rovnice

$$r = K_R \cdot \frac{V}{S \cdot P} \quad (40)$$

### 3.2.1. Použité kapaliny

Pro určení povrchové energie výše uvedených vzorků byly vybrány 4 kapaliny o různém povrchovém napětí:

- diiodmetan  $CH_2I_2$
- formamid  $HCONH_2$
- glycerin  $C_3H_8O_3$
- destilovaná voda  $H_2O$ .

Destilovaná voda byla destilována před každým měřením.

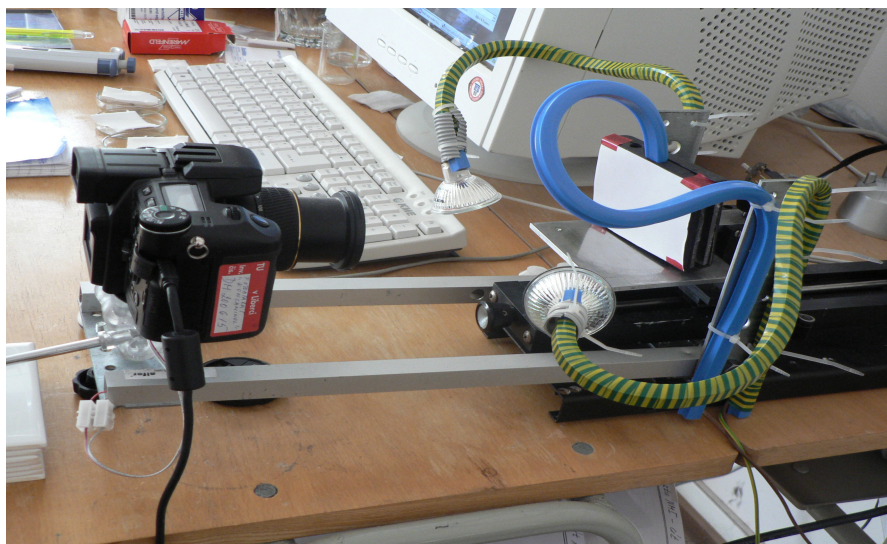
### 3.2.2. Příprava testovaných vzorků

Testované vrstvy jsou nanášeny na zabroušených mikroskopických sklech o velikosti 75 x 25 mm. Měření povrchové energie je velmi citlivé na kontaminaci povrchu, proto před každým experimentem bylo nutné vzorky řádně očistit. Čištění bylo provedeno v parách isopropylalkoholu.

### 3.3. Použité přístroje

#### 3.3.1. Zařízení pro měření kontaktního úhlu

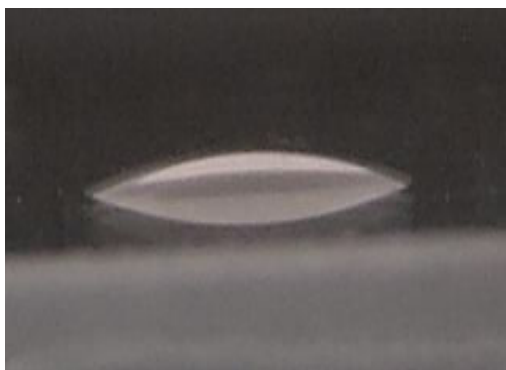
Měření kontaktního úhlu bylo provedeno na zařízení v Laboratoři povrchových technologií na Katedře materiálu, Fakulty strojní, TU v Liberci. Obrázek měřícího zařízení je na obr. 20.



*Obr 20. Zařízení pro měření kontaktního úhlu*

Zařízení se skládá ze speciálního stolku s mikroposuvem umožňující pohyb ve všech třech osách a natáčení okolo osy z. Ke stolku je pohyblivě připevněn fotoaparát Minolta A2 (8,3 Mpix, 7x optický zoom). Je tedy možné zaznamenat nejen obrys kapky (a), ale i její průměr (b) (obr. 21).

Pro analýzu se průměr kapky použije ve chvíli, kdy není možné provést měření kontaktního úhlu na obrysu kapky, to jest v případě, že kontaktní úhel je velmi malý. Dále obrys kapky slouží pro ověření použitelnosti měření, neboť měření nelze provést, pokud je kapka deformovaná.





a)

b)

*Obr 21. a – fotografie obrysu kapky, b – fotografie průměru kapky*

Fotoaparát je prostřednictvím USB připojen k osobnímu počítači. Snímky kapek jsou ukládány ve formátu JPG.

### 3.3.2. Software pro vyhodnocení

Vyhodnocení získaných digitálních obrázků bylo provedeno v softwaru, který byl vytvořen na Katedře materiálu, Fakultě strojní, TU v Liberci.

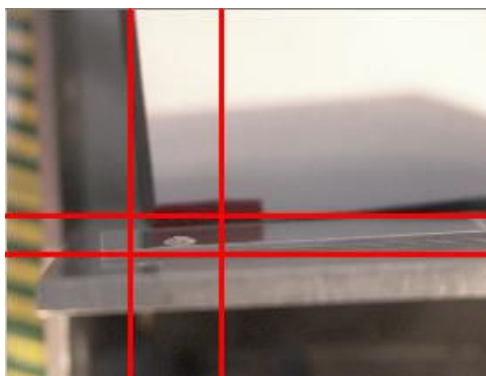
V rámci své diplomové práce jsem spolupracovala na vývoji softwaru, který byl použit pro vyhodnocování kontaktního úhlu.

Program využívá proložení kapky kružnicí. Tato metoda je obdobou metody  $\theta/2$  uvedené v kapitole 2.4.3. Vychází z předpokladu, že kapka je část kružnice. Pro minimalizaci vlivu gravitačních sil a pro co nejpřesnější splnění předpokladu je použita kapka o velikosti 3  $\mu\text{l}$ .

### 3.4. Postup měření a vyhodnocování kontaktního úhlu

Na vyčištěný vzorek materiálu se mikropipetou postupně nanese 4 kapky a každá kapka se zaznamená fotoaparátem.

V programu nejprve fotografii ořízneme. Získáme detailní obrázek kapky, který je použit pro další analýzu (obr. 22).



*Obr 22. Oříznutí kapky*

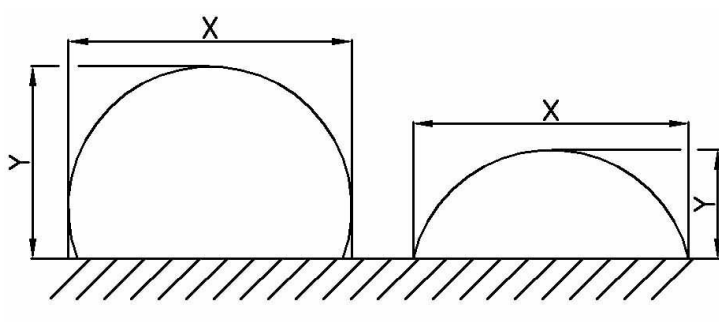
Pro zjištění kontaktního úhlu je nutné v programu vykreslit obrys kapky pomocí pravého tlačítka myši a rolovacího kolečka (obr. 23). Program z těchto údajů vypočte kontaktní úhel.



*Obr 23. Vykreslení obrysu kapky*

Výsledné hodnoty kontaktního úhlu se ukládají do programu Excel.

Pokud je výška kapky tak malá, že ji nelze vyfotit z profilu, je nutné vyhodnotit kontaktní úhel jiným způsobem. Stejně jako u  $\theta/2$  metody je odečtena výška kapky, ale druhým používaným parametrem je maximální šířka kapky. Pro úhly větší než  $90^\circ$  je tento parametr roven průměru kapky. Při úhlech menších než  $90^\circ$  je tento parametr shodný s metodou  $\theta/2$  viz obrázek 24.



*Obr 24. Měřené rozměry kapky*

Výsledná hodnota kontaktního úhlu je vypočtena dle vztahu uvedeném na obr. 25.

Do výpočtového vztahu jsou zařazeny rozhodovací podmínky, které na základě porovnání velikosti výšky  $y$  a šířky  $x$  vyhodnocují, zda bude kontaktní úhel větší, menší, nebo roven  $90^\circ$ , a podle toho je použit příslušný vztah.

$$\alpha := \begin{cases} 2 \cdot \operatorname{atan}\left(2 \cdot \frac{y}{x}\right) & \text{if } \frac{x}{2} > y \\ \frac{\pi}{2} & \text{if } \frac{x}{2} = y \\ \left(\operatorname{asin}\left(\frac{2 \cdot y - x}{x}\right) + \frac{\pi}{2}\right) & \text{if } \frac{x}{2} < y \end{cases}$$

Obr 25. Vztah pro výpočet kontaktního úhlu,  $x$  – maximální šířka kapky,  $y$  – výška kapky

Výpočet je proveden v programu Mathcad.

### 3.5. Matematické zpracování naměřených dat

Pro zjištění polární a disperzní složky a celkové energie byla použita Kaelbleho metoda. Postup zpracování Kaelbleho teorie je uveden v kapitole 2.5.4. Detailní znázornění výpočtu a zpracování naměřených hodnot je ukázáno na vybraném měření.

Měření bylo prováděno s využitím 4 kapalin o známém povrchovém napětí a známé polární a disperzní složce (tab.1). Vzorek byl nejprve naměřen v původním stavu a znovu po působení UV záření po dobu 60 minut.

Tab. 1 Povrchové napětí, polární a disperzní složka měřících kapalin

| Kapalina         | $\gamma_v^d$ | $\gamma_v^p$ | $\alpha_l$ | $\beta_l$ | $\gamma_v [\text{mJ/m}^2]$ |
|------------------|--------------|--------------|------------|-----------|----------------------------|
| Dijodmetan       | 50,4         | 0,4          | 7,10       | 0,63      | 50,8                       |
| Formamid         | 39,4         | 19,6         | 6,28       | 4,43      | 59,0                       |
| Glycerin         | 28,3         | 36,9         | 5,32       | 6,07      | 65,2                       |
| Destilovaná voda | 18,7         | 53,6         | 4,32       | 7,32      | 72,3                       |

Na každém vzorku byla provedena 4 měření kontaktních úhlů pro vzorek bez ozáření a po působení UV záření 60 minut. Mezi jednotlivými měřeními byly vzorky skladovány týden ve tmě. Hodnoty naměřených kontaktních úhlů jsou uvedeny v tab. 2.

Tab. 2 Naměřené hodnoty kontaktních úhlů  $\theta$  pro jednotlivá měření

| Kapalina         |           | Kontaktní úhel [°] |
|------------------|-----------|--------------------|
| Dijodmetan       | bez UV    | 18                 |
|                  | 60 min UV | 14                 |
| Formamid         | bez UV    | 28                 |
|                  | 60 min UV | 13                 |
| Glycerin         | bez UV    | 59                 |
|                  | 60 min UV | 15                 |
| Destilovaná voda | bez UV    | 51                 |
|                  | 60 min UV | 18                 |

Podle rovnice (21) je vypočtena adhezní práce  $W_A$ :

Tab. 3 Vypočtené hodnoty  $\cos\theta$  a adhezní práce  $W_A$

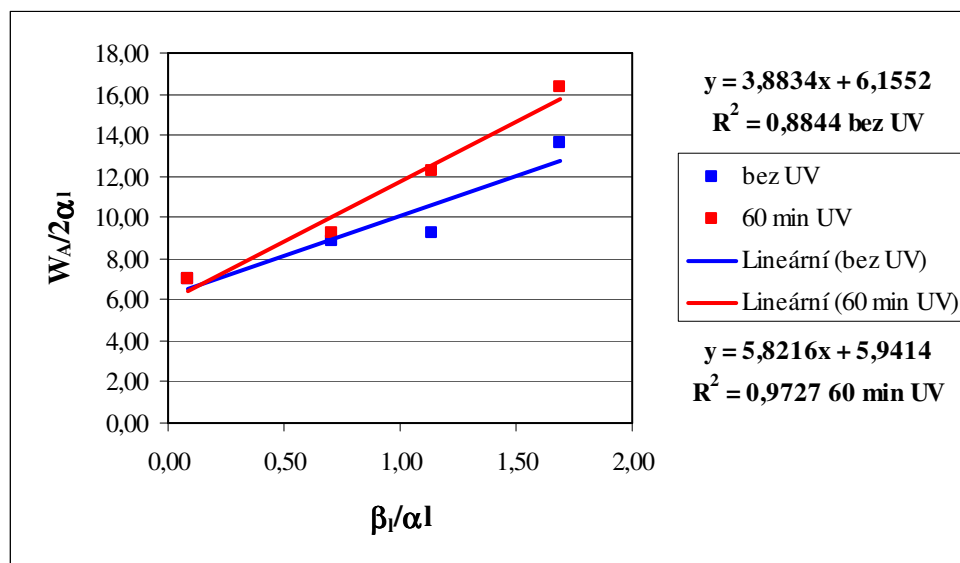
| Kapalina         | $\cos\theta$ |           | $W_A$  |           |
|------------------|--------------|-----------|--------|-----------|
|                  | bez UV       | 60 min UV | bez UV | 60 min UV |
| Dijodmetan       | 0,95         | 0,97      | 99,22  | 100,09    |
| Formamid         | 0,88         | 0,97      | 110,88 | 116,45    |
| Glycerin         | 0,51         | 1,00      | 98,77  | 130,40    |
| Destilovaná voda | 0,63         | 0,95      | 117,72 | 141,08    |

Pro sestrojení grafu závislosti  $W_A/2\alpha_l$  na  $\beta_l/\alpha_l$  byla vytvořena pomocná tabulka:

Tab. 4 Pomocná tabulka pro sestrojení grafu

| Kapalina         | $\beta_l/\alpha_l$ | $W_A/2\alpha_l$ |           |
|------------------|--------------------|-----------------|-----------|
|                  |                    | bez UV          | 60 min UV |
| Dijodmetan       | 0,09               | 6,99            | 7,05      |
| Formamid         | 0,71               | 8,83            | 9,28      |
| Glycerin         | 1,14               | 9,28            | 12,26     |
| Destilovaná voda | 1,69               | 13,61           | 16,31     |

Z tabulky 4. byl sestrojen graf 1 podle rovnice (23) a proložen regresní přímkou  $y = ax + b$ , kde směrnice  $a$  udává odmocninu z polární složky a úsek na ose  $y$  odmocninu ze složky disperzní.



Graf 1 Graf s regresní přímkou pro určení povrchové energie

Z výsledné rovnice přímky vytvořené lineární regresí byly vyjádřeny disperzní a polární složky pevných fází (tab. 5), jejich součtem byla získána povrchová energie pevné látky (tab. 6).

Tab. 5 Polární a disperzní složka pevné fáze

| Polární složka [mJ/m <sup>2</sup> ] |           | Disperzní složka [mJ/m <sup>2</sup> ] |           |
|-------------------------------------|-----------|---------------------------------------|-----------|
| bez UV                              | 60 min UV | bez UV                                | 60 min UV |
| 15,08                               | 33,89     | 37,89                                 | 35,30     |

Tab. 6 Povrchová energie pevné látky

| Celková povrchová energie [mJ/m <sup>2</sup> ] |           |
|--|-----------|
| bez UV   | 60 min UV |
| 52,97  | 69,19     |

Postup zpracování u dalších naměřených vzorků je stejný. Proto jsou dále v práci uváděny pouze výsledné hodnoty a grafy.

### 3.5.1. Depozice bez plazmatu

Parametry depozice: doba depozice - 2 hod, tlak – 8 Pa, reakční plyn – O<sub>2</sub> 25 sccm

Tab. 7 Tabulka vzorků při různých depozičních teplotách

| Vzorek | Teplota [°C] | Rychlostní koeficient fotokatalytické degradace [dm <sup>3</sup> /hod.W] |
|--------|--------------|--|
| 1      | 245          | 8,13E-06   |
| 2      | 270          | 9,31E-06   |
| 3      | 295          | 1,55E-05   |

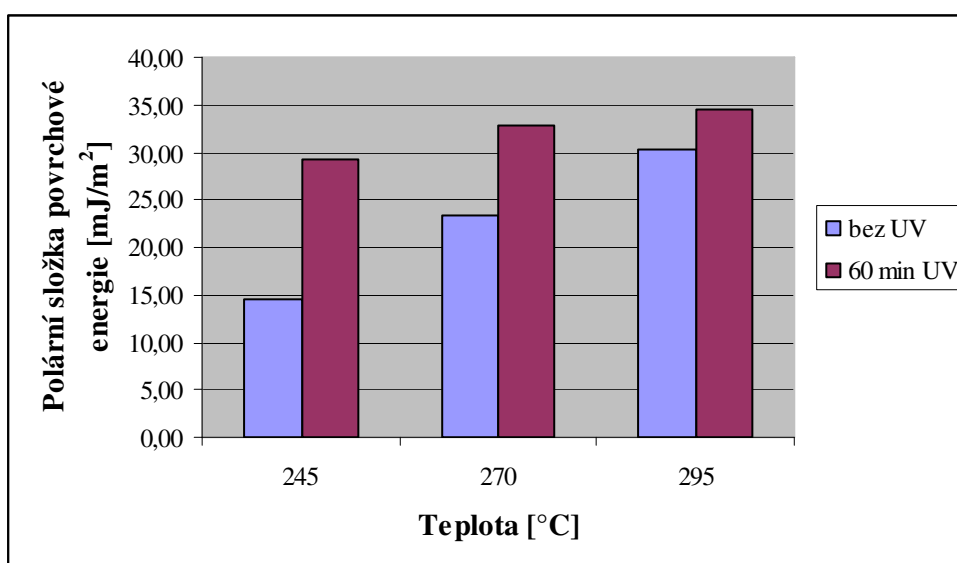
V následující tabulce jsou uvedeny vypočtené hodnoty polární a disperzní složky a celkové povrchové energie.

Tab. 8 Hodnoty polární a disperzní složky a celkové povrchové energie

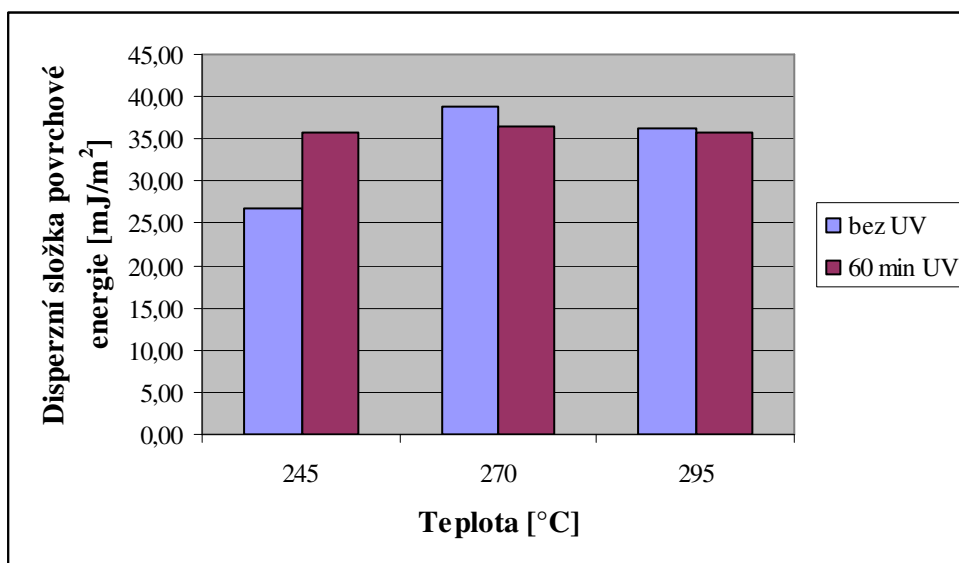
| Vzorek | Polární složka [mJ/m <sup>2</sup> ] |           | Disperzní složka [mJ/m <sup>2</sup> ] |           | Celková energie [mJ/m <sup>2</sup> ] |           |
|--------|-------------------------------------|-----------|---------------------------------------|-----------|--------------------------------------|-----------|
|        | bez UV                              | 60 min UV | bez UV                                | 60 min UV | bez UV                               | 60 min UV |
| 1      | 14,42                               | 29,17     | 26,66                                 | 35,76     | 41,08                                | 64,93     |
| 2      | 23,43                               | 32,84     | 38,84                                 | 36,49     | 62,27                                | 69,33     |
| 3      | 30,22                               | 34,55     | 36,32                                 | 35,81     | 66,54                                | 70,36     |

Vrstvy deponované bez plazmy jsou hodnoceny v závislosti na teplotě depozice a rychlostním koeficientu fotokatalytické degradace.

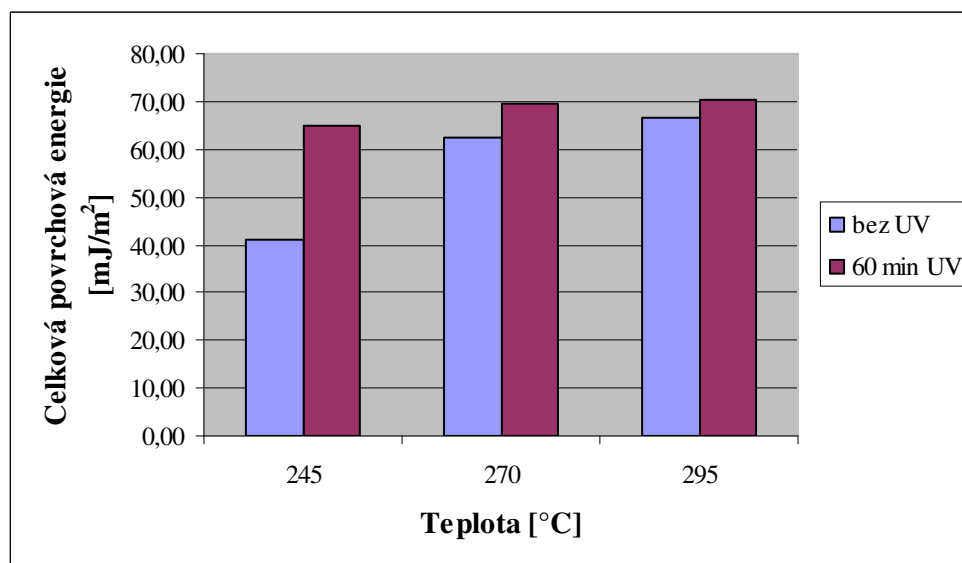
#### Teplota



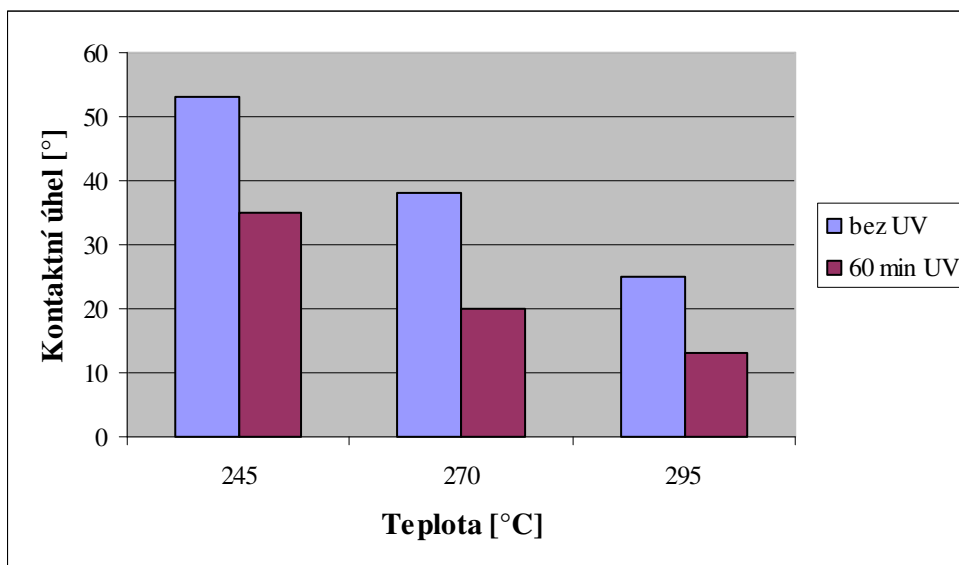
Graf 2 Polární složka v závislosti na teplotě



*Graf 3 Disperzní složka v závislosti na teplotě*



*Graf 4 Celková povrchová energie v závislosti na teplotě depozice*



*Graf 5 Kontaktní úhly v závislosti na teplotě depozice*

### Diskuze

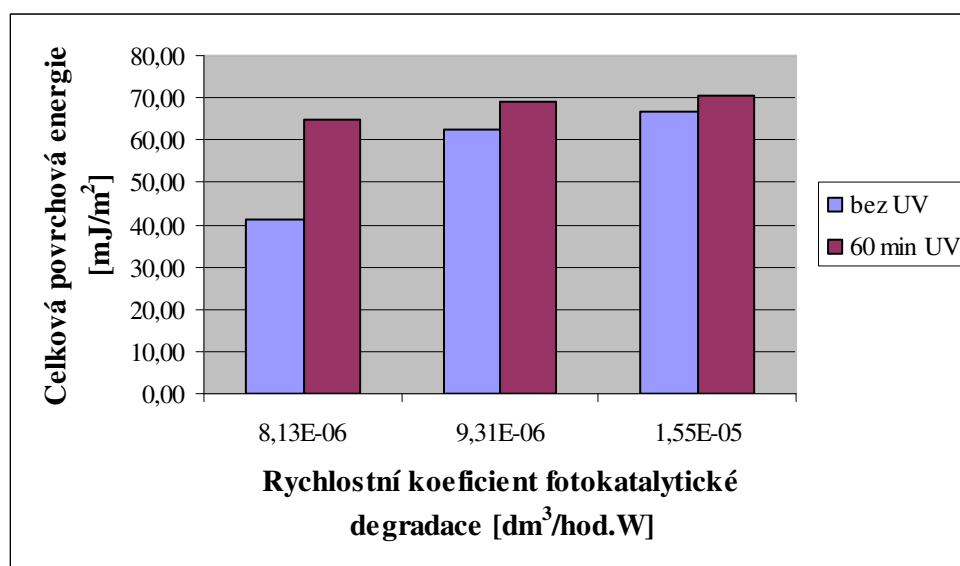
Výsledky ukázaly, že polární složky měřených vrstev narůstají s rostoucí teplotou, a to jak před ozáření, tak po působení UV záření. Příčinou nárůstu polární složky je pravděpodobně zvýšení počtu polárních hydroxilových (-OH) skupin na povrchu vrstev. Důvodem nárůstu počtu hydroxilových skupin je fotokatalytická reakce odstartovaná působením UV záření. Dochází ke vzniku páru elektron – díra. Elektron je schopen redukovat  $Ti^{4+}$  ionty na ionty  $Ti^{3+}$  a díra může vytvořit vakanci pomocí oxidace tzv. „přemostujícího“ atomu kyslíku. V tomto místě může dojít k disociaci adsorbované molekuly vody a vytvoření hydroxilové skupiny. S rostoucí teplotou dochází ke zmenšení rozdílu polární složky po působení UV a před ozáření a hodnoty povrchové energie před ozáření se blíží hodnotám po ozáření a dochází k poklesu počátečního kontaktního úhlu na minimální hodnoty, jak je uvedeno v grafu 5.

Disperzní složka znázorněná na grafu 3 nevykazuje přímou závislost na teplotě depozice.

Porovnáním grafů celkové povrchové energie, polární a disperzní složky vidíme, že celková povrchová energie je ovlivněna především polární složkou. Dochází tedy k růstu celkové povrchové energie s růstem teploty depozice.



### Rychlostní koeficient fotokatalytické degradace



*Graf 6 Celková povrchová energie v závislosti na rychlostním koeficientu fotokatalytické degradace*

### Diskuze

Grafy povrchové energie a jejích složek v závislosti na teplotě a rychlostním koeficientu fotokatalytické degradace mají stejný průběh, neboť předchozí práce prokázaly [3,4], že existuje přímá souvislost mezi teplotou depozice a fotokatalytickou aktivitou. Pro zjednodušení je tedy znázorněn pouze graf závislosti celkové povrchové energie na rychlostním koeficientu fotokatalytické degradace. Výsledky tak ukazují, že u vrstev deponovaných termickým CVD, tj. bez použití plazmatu, existuje přímá závislost UV indukované hydrofility na fotokatalytické aktivitě.

#### 3.5.2. Depozice bez předpětí na substrátu

Parametry depozice: výkon – 180 W, doba depozice - 6 hod, tlak – 8 Pa, reakční plyn – O<sub>2</sub> 25 sccm.

Tab. 9 Tabulka vzorků deponovaných bez předpětí

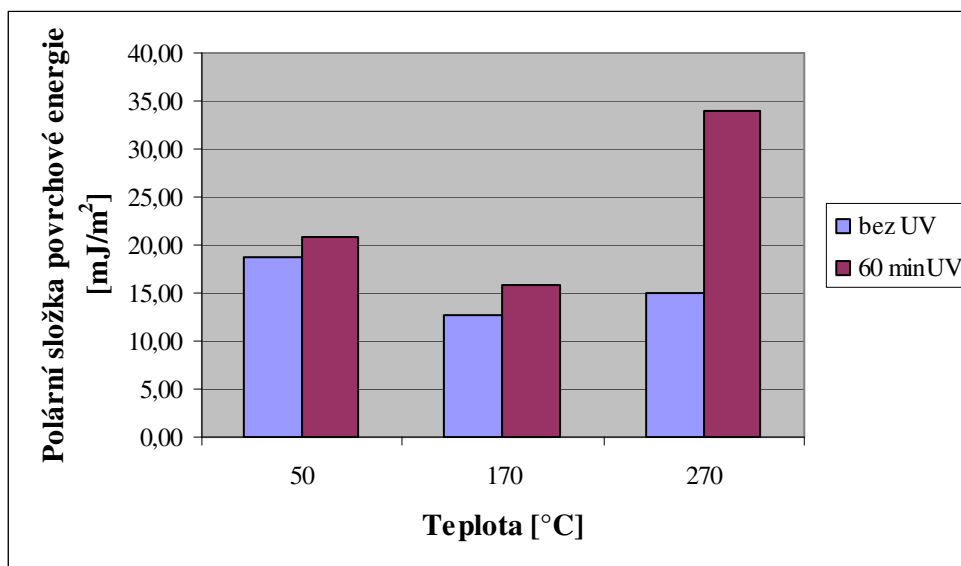
| Vzorek | Rychlostní koeficient fotokatalytické degradace [dm <sup>3</sup> /hod.W] | Teplota [°C] |
|--------|--|--------------|
| 4      | 4,37E-05   | 270          |
| 5      | 7,80E-06   | 170          |
| 6      | 3,12E-06   | 50           |

Tab. 10 Vypočtené hodnoty polární složky, disperzní složky a celkové povrchové energie

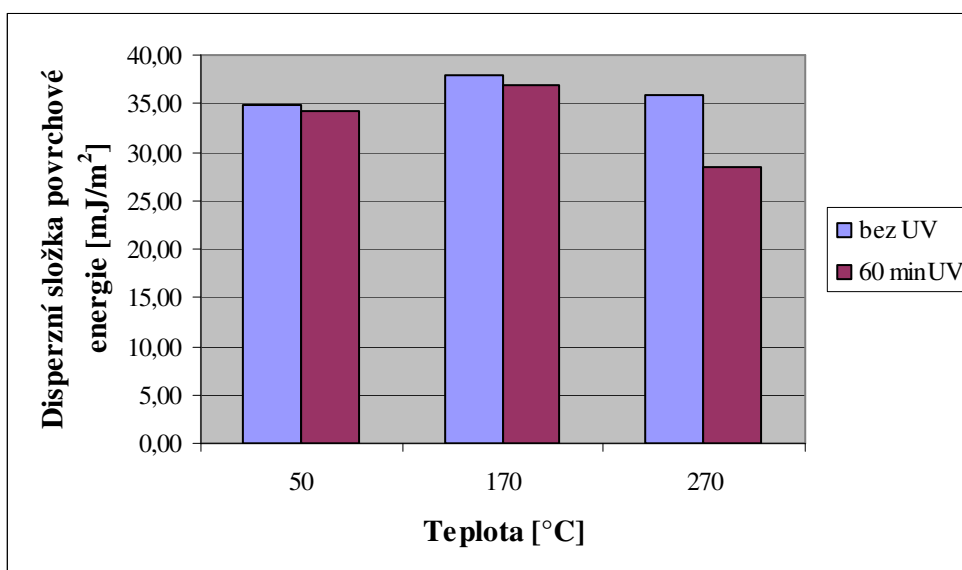
| Vzorek   | Polární složka [mJ/m <sup>2</sup> ] |           | Disperzní složka [mJ/m <sup>2</sup> ] |           | Celková energie [mJ/m <sup>2</sup> ] |           |
|----------|-------------------------------------|-----------|---------------------------------------|-----------|--------------------------------------|-----------|
|          | bez UV                              | 60 min UV | bez UV                                | 60 min UV | bez UV                               | 60 min UV |
| <b>4</b> | 15,08                               | 33,89     | 35,78                                 | 28,37     | 51,27                                | 63,69     |
| <b>5</b> | 12,67                               | 15,93     | 37,94                                 | 36,88     | 50,61                                | 52,80     |
| <b>6</b> | 24,64                               | 20,74     | 28,20                                 | 32,04     | 52,84                                | 52,79     |

Tabulka 10 je převedená do grafů závislostí na teplotě a rychlostním koeficientu fotokatalytické degradace.

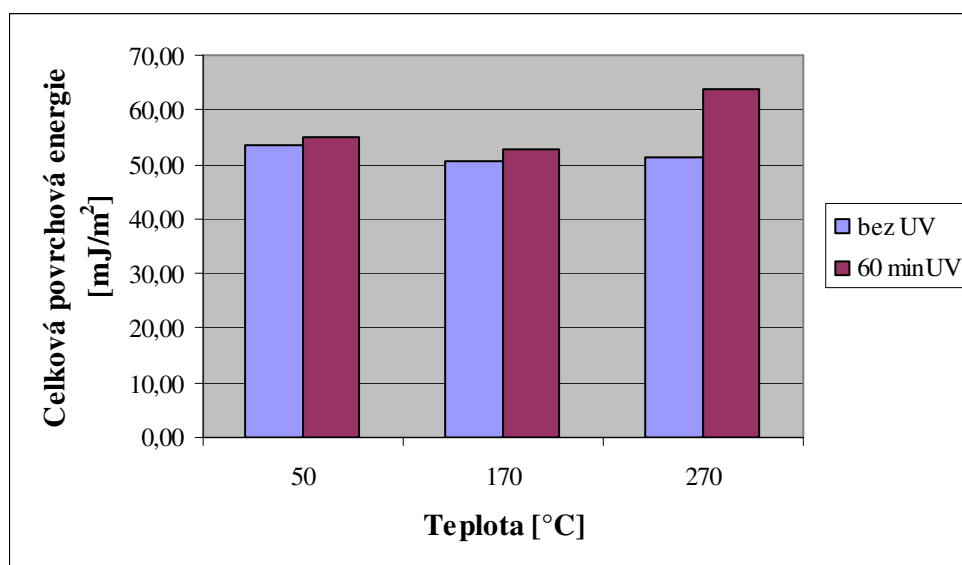
### Teplota



Graf 7 Polární složka v závislosti na teplotě



*Graf 8 Disperzní složka v závislosti na teplotě*



*Graf 9 Celková povrchová energie v závislosti na teplotě*

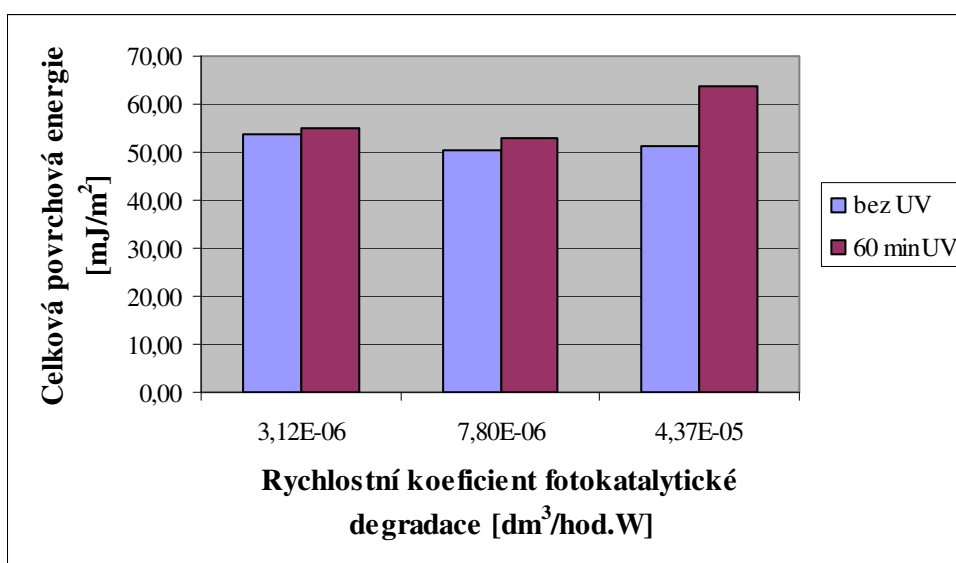
## Diskuze

U vzorků deponovaných bez předpětí při nízkých teplotách vykazuje polární složka poměrně malé změny před ozářením a po působení UV. U nejvyšší teploty je naopak rozdíl mezi polární složkou před ozářením a po působení UV velmi výrazný. Ve srovnání s termicky deponovanými vrstvami je počáteční hodnota polární složky povrchové energie malá.

Disperzní složky se v tomto případě chovají podobně jako disperzní složky u vrstev deponovaných bez plazmy. Změna složky je nepravidelná a vzhledem k vlastnostem vrstev ji nelze jednoznačně vyhodnotit.

Velikost celkové energie vrstev bez ozáření se s rostoucí teplotou téměř nemění. K výraznějšímu nárůstu povrchové energie po vystavení vrstvy účinkům UV záření došlo pouze u vrstvy deponované při nejvyšší teplotě. Hodnoty celkové povrchové energie jsou nižší než u vrstev nanášených čistě tepelným CVD. Znamená to také, že plazmově deponované vrstvy jsou méně smáčivé.

### **Rychlostní koeficient fotokatalytické degradace**



*Graf 10 Celková povrchová energie v závislosti na rychlostním koeficientu fotokatalytické degradace*

### **Diskuze**

Závislosti povrchové energie a jejích složek na rychlostním koeficientu fotokatalytické degradace jsou opět stejné jako závislosti na teplotě. U vrstev deponovaných bez předpětí dochází také k nárůstu fotokatalytické aktivity se zvyšující se teplotou depozice. K výrazné zvýšení povrchové energie došlo pouze u vrstvy nanášené za nejvyšší teploty s nejvyšší fotokatalytickou aktivitou.

### 3.5.3. Povrchová energie vrstev nanášených při různém předpětí

Tab. 11 Tabulka vzorků při různém předpětí

| Vzorek | předpětí [V] | Rychlostní koeficient fotokatalytické degradace [ $\text{dm}^3/\text{hod.W}$ ] |
|--------|--------------|--|
| 7      | 0            | 4,37E-05   |
| 8      | -50          | 1,43E-05   |
| 9      | -470         | 1,16E-07   |

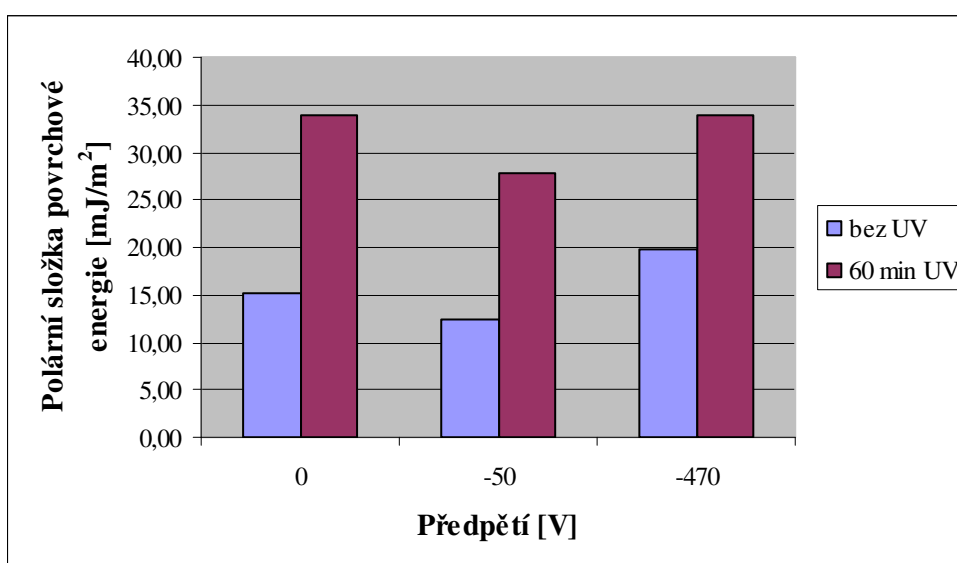
Hodnoty vypočtených polárních a disperzních složek a celkové povrchové energie jsou uvedeny v tabulce 12.

Tab. 12 Polární a disperzní složka, celková povrchová energie

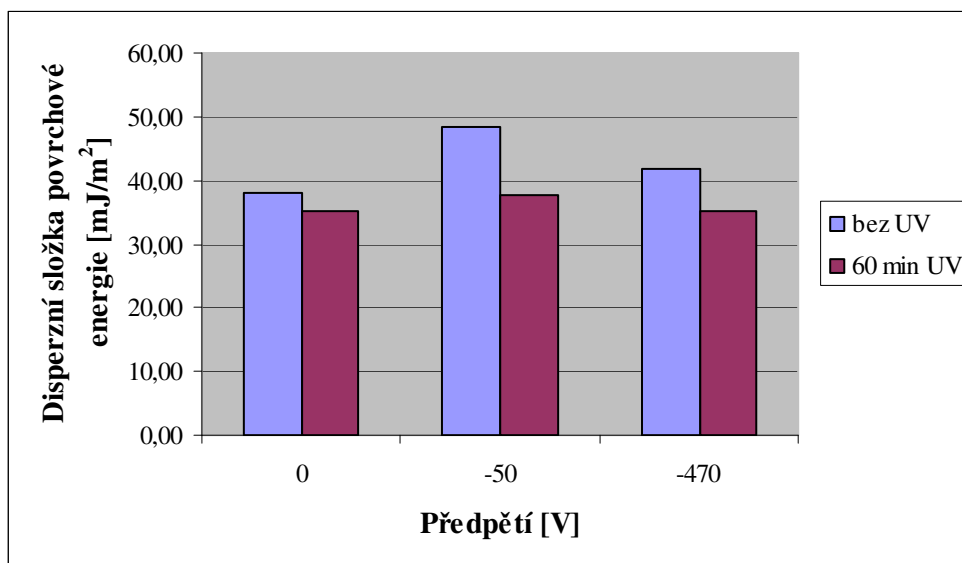
| Vzorek | Polární složka [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ] |           | Disperzní složka [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ] |           | Celková energie [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ] |           |
|--------|---|-----------|---|-----------|--|-----------|
|        | bez UV                                    | 60 min UV | bez UV                                      | 60 min UV | bez UV                                     | 60 min UV |
| 7      | 15,08                                     | 33,89     | 37,89                                       | 35,30     | 52,97                                      | 69,19     |
| 8      | 12,40                                     | 27,87     | 48,26                                       | 37,66     | 60,67                                      | 65,53     |
| 9      | 19,79                                     | 33,82     | 41,67                                       | 35,26     | 61,45                                      | 69,08     |

Pro tuto řadu vrstev je parametrem porovnání předpětí a rychlostní koeficient fotokatalytické degradace

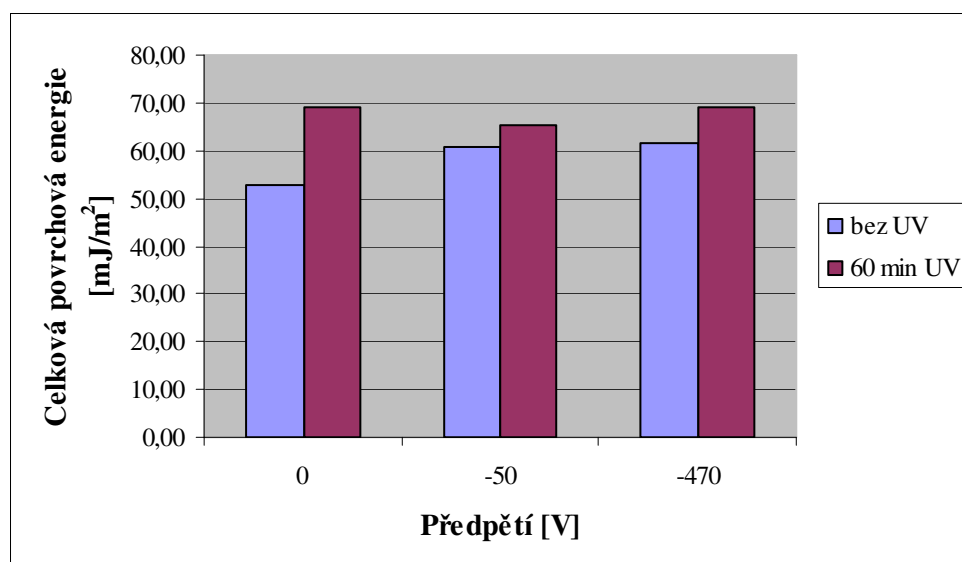
#### Předpětí



Graf 11 Polární složka v závislosti na předpětí



*Graf 12 Disperzní složka v závislosti na předpětí*



*Graf 13 Celková povrchová energie v závislosti na předpětí*

## Diskuze

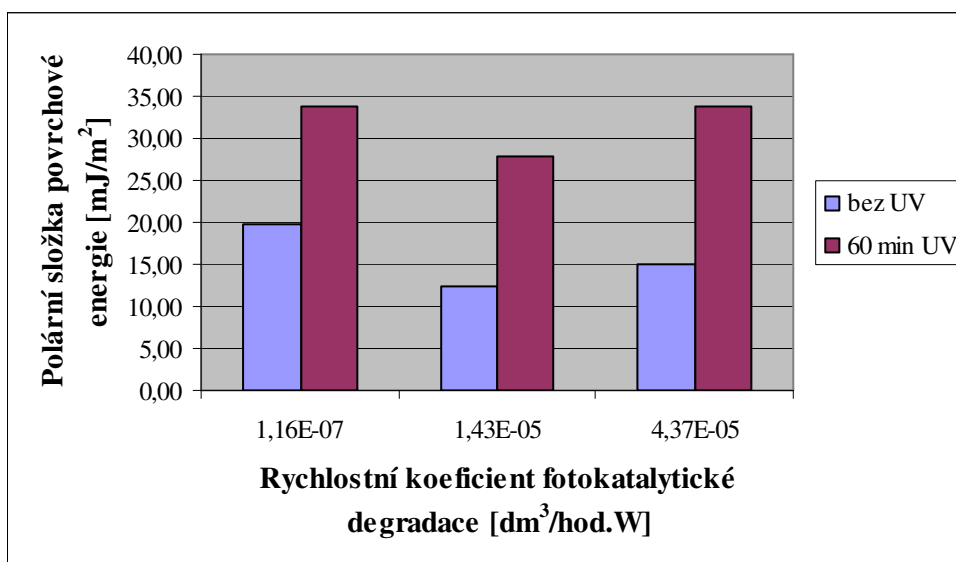
V tomto případě dochází k výraznému nárůstu polární složky povrchové energie po působení UV záření u všech vrstev. Velikost změny nevykazuje přímou souvislost s velikostí předpětí.

Ani disperzní složky povrchové energie nevykazují přímou závislost na předpětí. Nejvyšší hodnotu disperzní složky má vrstva nanášená při předpětí -50 V. U všech vzorků došlo k mírnému poklesu disperzní složky působením UV záření.

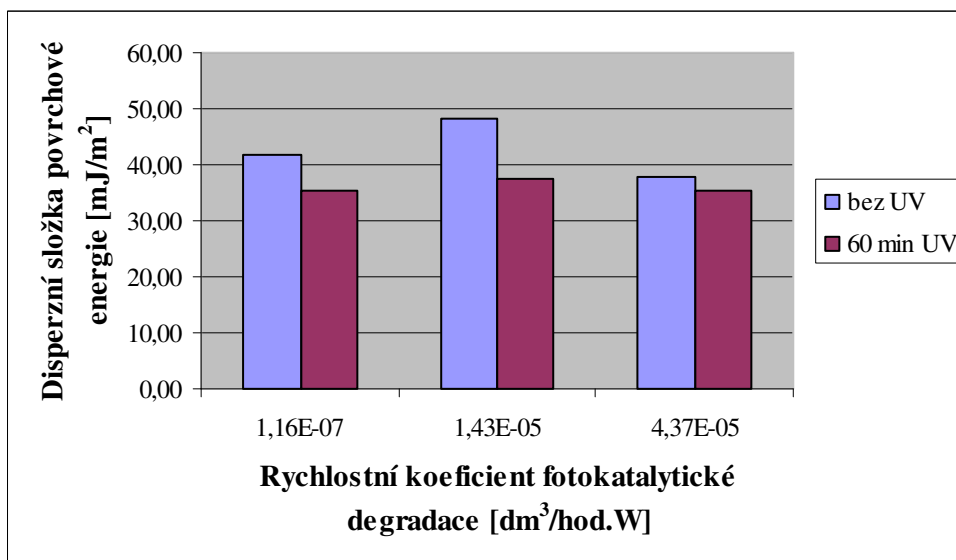
Celková povrchová energie vrstev před ozářením roste s rostoucím předpětím. Po ozáření dochází k nárůstu celkové povrchové energie na srovnatelnou hodnotu bez ohledu na velikost předpětí.

Výsledky neukazují přímou závislost mezi předpětím a povrchovou energií.

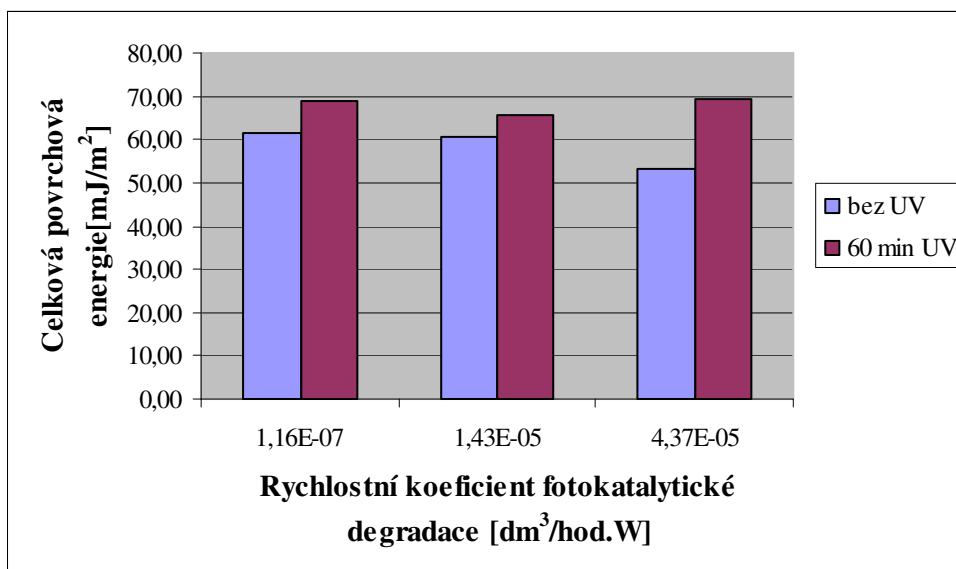
### **Rychlostní koeficient fotokatalytické degradace**



*Graf 14 Polární složka v závislosti na rychlostním koeficientu fotokatalytické degradace*



*Graf 15 Disperzní složka v závislosti na rychlostním koeficientu fotokatalytické degradace*



*Graf 16 Celková povrchová energie v závislosti na rychlostním koeficientu fotokatalytické degradace*

## Diskuze

Závislost povrchové energie a fotokatalytické aktivity má opačný průběh než závislost na předpětí, neboť se snižujícím se předpětím dochází k výraznému nárůstu fotokatalytické aktivity.

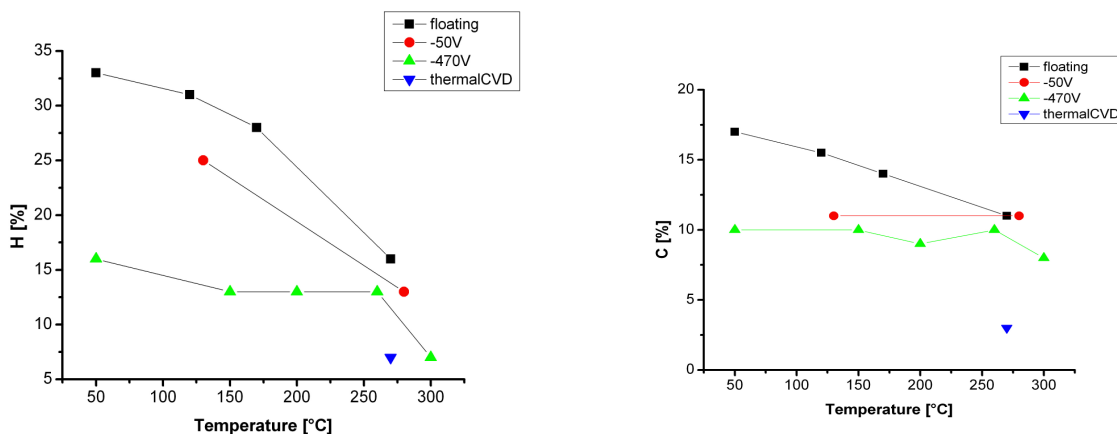
Rozdíl mezi polární a disperzní složkou po ozáření UV a před ozářením nevykazuje závislost na rychlostním koeficientu fotokatalytické degradace. Z výsledků měření je patrné, že i když má vrstva nízký rychlostní koeficient fotokatalytické degradace, dochází u ní ke srovnatelnému nárůstu povrchové energie jako u vrstev s mnohem vyšším rychlostním koeficientem.

Výsledky tedy ukazují, že vrstvy nanášené při vysoké teplotě vykazují výrazný nárůst povrchové energie po působení UV záření bez ohledu na fotokatalytickou aktivitu.



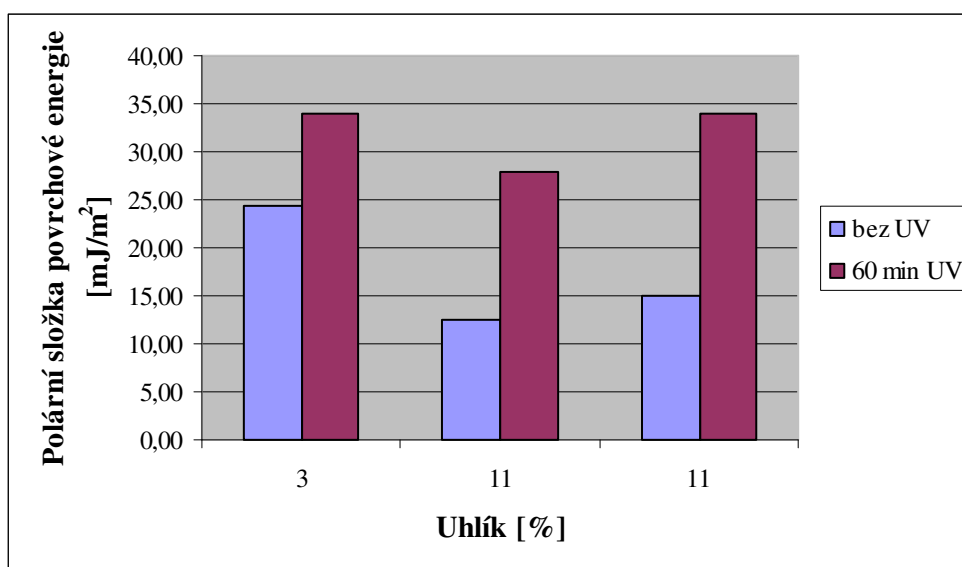
### 3.6. Složení vrstev

Analýzy chemického složení vrstev prokázaly, že všechny vrstvy jsou výrazně kontaminovány uhlíkem a vodíkem. Předchozí práce [3,4] také prokázaly, že změnou depozičních parametrů lze měnit obsah těchto prvků v poměrně širokém rozsahu.

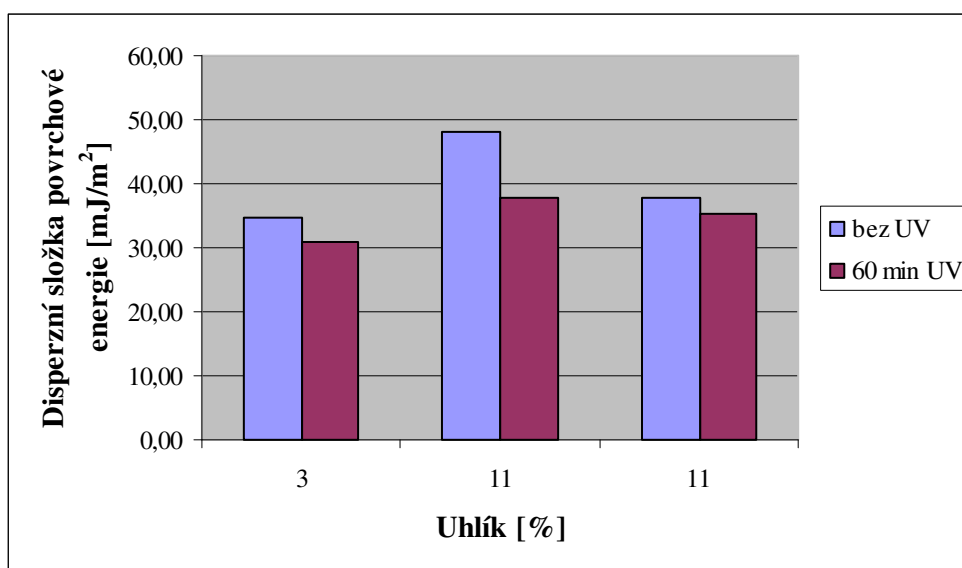


Obr 26. Množství uhlíku a vodíku v závislosti na teplotě

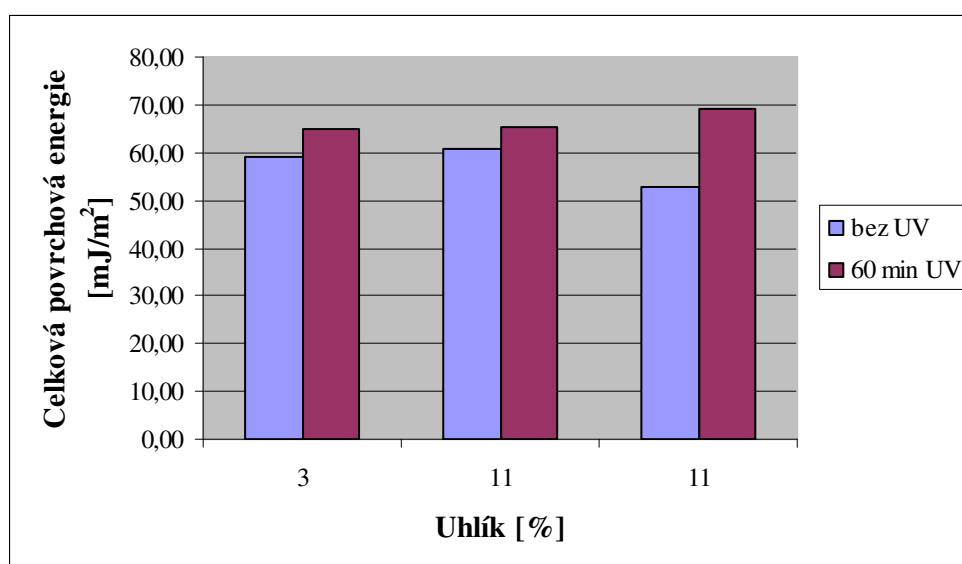
Vzhledem k organické povaze prekurzoru lze předpokládat, že uhlík je ve vrstvě přítomen i v organické formě, tj ve formě různých CH skupin. Tento předpoklad je v dobrém souladu se vzájemným poklesem uhlíku a vodíku, viz. obr 26. U vrstev kontaminovaných organickou formou uhlíku a vodíku lze předpokládat, že jejich množství má vliv na povrchovou energii a její složky.



Graf 17 Závislost polární složky na množství uhlíku



*Graf 18 Závislost disperzní složky na množství uhlíku*



*Graf 19 Závislost celkové povrchové energie na množství uhlíku*

## Diskuze

Výsledky jsou v dobrém souladu s původním předpokladem vlivu uhlíku na povrchovou energii. Je vidět, že vrstvy s vyšším obsahem uhlíku mají nižší polární složku povrchové energie. Po vystavení vrstev vlivu UV záření dochází u těchto vrstev k nárůstu polární složky na srovnatelnou hodnotu.

Naopak hodnoty disperzní složky neukazují závislost na obsahu uhlíku a po ozáření dochází k poklesu. Změna však není příliš výrazná a nelze ji jednoznačně vyhodnotit v závislosti na množství uhlíku.

## 4. Závěr

Cílem této diplomové práce bylo hodnocení UV – indukované změny smáčivosti z hlediska povrchové energie u vybraných vrstev.

Experiment byl zaměřen na studium velikosti povrchové energie v závislosti na depozičních parametrech a složení vrstev.

Pro určení hydrofility a povrchové energie bylo provedeno měření kontaktního úhlu kapkovou metodou a pro vyhodnocení naměřených dat použita metoda Kaelbleho, která rozděluje povrchovou energii na polární a disperzní složku.

Provedená měření ukázala, že při ozáření tenkých vrstev oxidů titanu UV zářením dochází ke změně převážně polární složky povrchové energie u všech sledovaných vrstev. Polární složka povrchové energie je nižší pro plazmaticky deponované vrstvy.

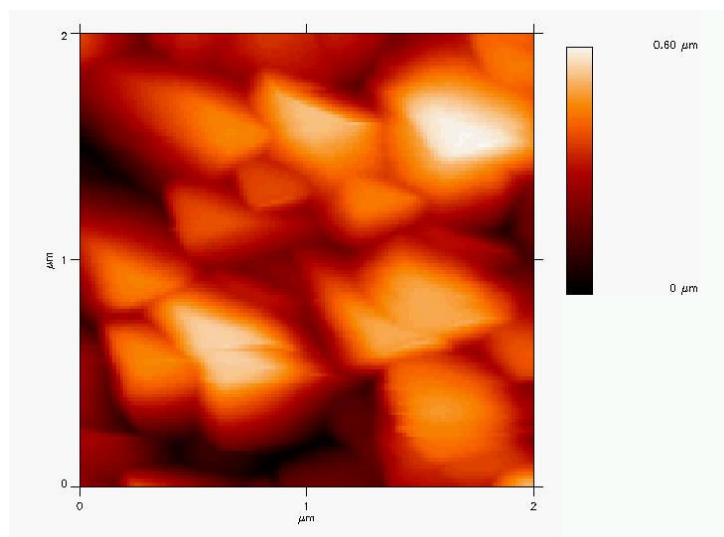
Celková povrchová energie působením UV zářením narůstá. Vliv na velikost povrchové energie má především polární složka.

Výsledky experimentů neprokazují závislost disperzní složky na parametrech depozice. Většina vzorků však vykazuje pokles disperzní složky po působení UV záření na vrstvu.

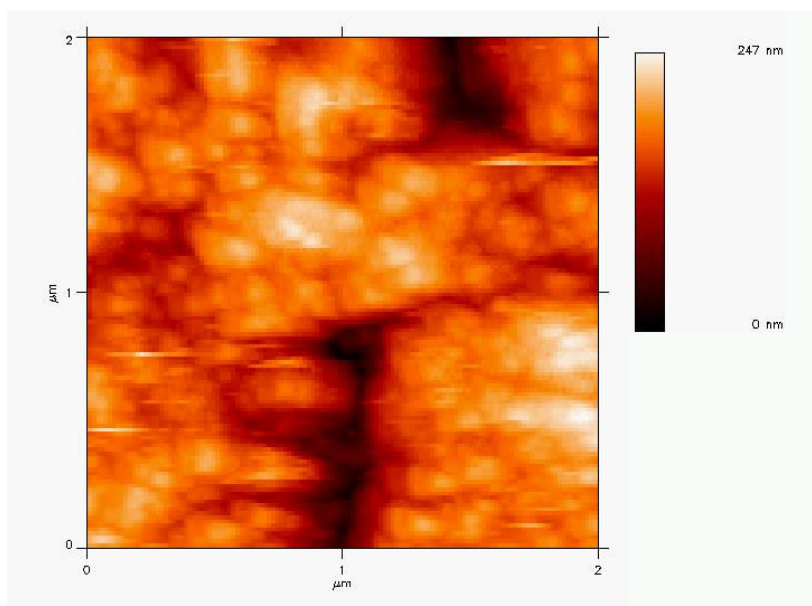
U vrstev nanášených bez plazmatu byla zjištěna závislost povrchové energie na teplotě depozice. Dále byla nalezena přímá souvislost mezi teplotou depozice a fotokatalytickou aktivitou těchto vrstev.

U plazmaticky nanášených vrstev se jako rozhodující parametr pro vysokou smáčivost ukazuje teplota depozice, neboť i u vrstvy s nízkou fotokatalytickou aktivitou nanesené při vysoké teplotě dochází k výraznému nárůstu povrchové energie po působení UV záření.

Výsledky dále prokazují, že množství uhlíku snižuje počáteční hodnotu polární složky povrchové energie, ale nemá výrazný vliv na velikost povrchové energie po působení UV záření.



*Obr 27. Vrstva deponovaná bez plazmatu (5x5  $\mu\text{m}$ )*



*Obr 28. Vrstva deponovaná s plazmatem (5x5  $\mu\text{m}$ )*

Rozdíl mezi chováním tepelně a plazmaticky nanášenými vrstvami je pravděpodobně způsoben výraznou rozdílností těchto depozičních metod. Jelikož tepelně aktivovaná depozice je relativně jednodušší proces ve srovnání s plazmově aktivovanou metodou. Při použití plazmatu totiž vzniká velmi široké spektrum různých radikálů, které se mohou účastnit reakcí vedoucích k vytvoření tenké vrstvy. Takováto vrstva může být značně složitější z hlediska strukturního i chemického než vrstva vytvořená bez plazmatu. Jednou z dalších příčin je i výsledná struktura vrstev. Příklady morfologie povrchu zjišťované metodou AFM (Atomic Force Microscopy) jsou

na obr. 27 a 28. Je vidět, že tepelně nanášené vrstvy mají dobře vyvinutou sloupcovou strukturu, naopak vrstvy vytvářené za přítomnosti plazmatu mají strukturně složitější a členitější povrch.

Provedené experimenty ukazují značnou složitost problematiky studia povrchové energie u plazmaticky nanášených vrstev oxidů titanu. Přesnější popis této problematiky vyžaduje další velké množství analýz a experimentů, které značně přesahují rozsah této diplomové práce, a mohou se stát součástí dalších diplomových a jiných prací.

## 5. Seznam použité literatury

- [1] Fujishima A., Hasimoto K., Watanabe T., TiO<sub>2</sub> fotokatalýza, základy a aplikace, Silikátový svaz, 2002
- [2] Peterka F., Nanopin – dosažené výsledky a možnosti jejich využití, Nanomateriály a fotokatalýza – 1. seminář výzkumného centra NANOPIN, Třešť u Jihlavy, 9. – 11. 5. 2007
- [3] Vacková T., Depozice tenkých vrstev TiO<sub>x</sub> metodou PECVD, Diplomová práce TU v Liberci, 2004
- [4] Horáková M., Studium fotokatalytických vrstev na bázi oxidů titanu, Diplomová práce TU v Liberci, 2005
- [5] Hydrofilita [online, cit. 2007-4-30], dostupné z: [www.vscht.cz](http://www.vscht.cz)
- [6] Barnes G.T., Gentle, I.R., Interfacial Science – an Introduction, Oxford university press, 2005
- [7] Smáčivost [online, cit. 2007-2-11], dostupné z: <http://en.wikipedia.org>
- [8] Subedi D., P., Surface Modification of Polymers by Low Temperature Plasmas, Disertační práce, Masarykova univerzita Brno, 2002
- [9] Dorušáková M., Studium smáčivosti Kevlaru, Diplomová práce TU v Liberci
- [10] Brdička R., Dvořák J., Základy fyzikální chemie, Academia Praha, 1977
- [11] Jirsák O., Netkané textilie, VŠST Liberec, 1993
- [12] K. J. Hüttinger, The fundamentals of chemical interactions in composite interface, Kluwer Academic Publisher, 1990
- [13] Kolouch A., Aplikace studených výbojů pro úpravy a zušlechťování povrchů, Disertační práce, TU v Liberci
- [14] Yang, M.W., Lin, S.Y.: A Method for Correcting the Contact Angle from  $\theta/2$  Method, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 00 (2003) 1-12
- [15] Vránová K., Povrchová energie vláknových kompozitů, Diplomová práce TU v Liberci, 2004
- [16] Musil J., Vyskočil J., Tenké vrstvy nitridu titanu, 1. vyd. Academia Praha, 1989
- [17] Linsebigle, A., L., Lu, G., Yates, J., T., Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surface: Principles, Mechanism, and Selected Results, 1995
- [18] Diebold U., The surface science of titanium dioxide, 2003
- [19] Grégr, J. – osobní konzultace
- [20] Kyoung-Ho A., Young-Bae P., Dong-Wha P., Kinetic and mechanistic study on the chemical vapor deposition of titanium dioxide thin films by in situ FT-IR using TTIP, 2003